DIE ÄTHERISCHEN ÖLE

NACH IHREN CHEMISCHEN BESTANDTEILEN

UNTER BERÜCKSICHTIGUNG
DER GESCHICHTLICHEN ENTWICKLUNG

VON

DR. F. W. SEMMLER
ORD. HONORARPROFESSOR
AN DER UNIVERSITÄT GREIFSWALD

DRITTER BAND

SAUERSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN
DER HYDRIERT-CYKLISCHEN REIHE



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1906

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt.

III. Sauerstoffhaltige Verbindungen der hydriert-cyklischen Reihe.

Seite

Allgemeines 3

A. **Hydriert-cyklische Alkohole** 9

I. **Hydriert-cyklische Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen** 10

1. **Hydriert-cyklische Alkohole der Formeln $C_nH_{2n}O$, $-O_2$, $-O_3$ usw.** 11

a) $C_nH_{2n}O$ (einwertige) Menthanole 11

α_1) Hexanole. 11

257. Menthan-ol(3), Menthol (Pfefferminzkampfer) 13

Verhalten des Menthols gegen Sauerstoff, wasseranlagernde und -abspaltende Mittel, gegen Wasserstoffsuperoxyd usw.; Oxydationen . 33

Menthen und seine Derivate (Δ^3-p-Menthen) 33

Oxydationsprodukte des Menthols 44

Äther- bzw. esterartige Derivate des Menthols 46

p-Menthan-ol(2), Tetrahydrocarveol, Carvomenthol, Hexahydrocarvacrol . 59

p-Menthan-ol(4), auch „tertiäres Menthol" schlechthin genannt 61

p-Menthan-ol(1), tertiäres Carvomenthol 61

p-Menthan-ol(8) 62

α_2) Pentanole 62

Tetrahydroisothujylalkohol 62

α_3) Heptanole 63

Tetrahydroeucarveol = Trimethyl-(1, 4, 4)-cycloheptanol(2) 63

b) Hydriert-cyklische Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen der Formel $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n}O_3$ usw. (mehrwertige Menthanole) 63

Zweiwertige Alkohole $C_{10}H_{20}O_2$ 63

258. p-Menthan-diol(1, 8) $C_{10}H_{20}O_2$, Terpin bzw. Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ 63

p-Menthan-diol(3, 4) 64

p-Menthan-diol(3, 8) 65

p-Menthan-diol(2, 8) 65

m-Menthan-diol(1, 8), m-Terpin 66

Dreiwertige Alkohole $C_{10}H_{20}O_3$ 66

p-Menthan-triol(1, 2, 8) 66

p-Menthan-triol(1, 4, 8) 66

p-Menthan-triol(1, 8, 9) 67

p-Menthan-triol(2, 8, 9) 67

Seite

Vierwertige Alkohole $C_{10}H_{16}(OH)_4$ 67
Limonerythrit, p-Menthan-tetrol(1, 2, 8, 9) 68
Sobrerythrit, p-Menthan-tetrol(1, 2, 6, 8) 68

2. Hydriert-cyklische Alkohole der Formel $C_nH_{2n-2}O$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_3$ usw. 68

a) Einwertige Alkohole der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ 69

α) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ 69

α_1) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ des Pentoceansystems . . . 73

259. Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ des Kampfantypus, Borneol u. Isoborneol 75
Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ der anderen Pentoceantypen 129

α_2) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ des Tetroceansystems . . . 131

Pinokampfeol = Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptanol-3 131

α_3) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ der Trioceansysteme . . . 132

260. Tanacetylalkohol = Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0, 1, 3]-hexanol-3 . . . 132
Terpene der Isothujen- bzw. der Limonenreihe 139
Terpene der bicyklischen Tanacetonreihe 140
261. Ysopol $C_{10}H_{18}O$ 148

β) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ 148

β_1) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ primärer Natur 151

Tetrahydrocuminalkohol $C_{10}H_{18}O$ 151
Alkohol $C_{10}H_{18}O$, durch Reduktion aus dem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ des Gingergrasöls erhalten 151

β_2) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ sekundärer Natur . . . 151

p-Menthenole(2) 151
262. Dihydrocarveol = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol(2) 152
p-Menthenole(3) 161
Pulegol = $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol(3) 162
Isopulegol = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol(3) 162

β_3) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ tertiärer Natur 163

p-Menthenole(8) 163
263. Terpineol = Δ^1-p-Menthenol(8), Smp. 35° 163
Verhalten des Δ^1-p-Menthenols(8) gegen wasseranlagernde und -abspaltende Mittel 176
p-Menthenole(1) 190
$\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol(1), Terpineol vom Smp. 32—33°. β-Terpineol . . . 190
$\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol(1), Terpineol vom Smp. 68—70° 197
Δ^3-p-Menthenol(8) $C_{10}H_{18}O$ 198

b) Mehrwertige cyklische Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$, $-O_4$ usw. 198

α) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw. 198

α_1) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw. der Pentoceansysteme (Bicycloheptan-Abkömmlinge) . . . 198

Kampfenglykol 198

Seite

α_2) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, -O_3 usw. des Tetroceansystems (Bicykloheptan-Abkömmlinge . . . 199

Pinenglykol 199

α_3) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, -O_3 usw. der Trioceansysteme 199

1. Carontypus (Bicykloheptan-Derivate) 199

2. Tanacetontypus (Bicyklohexan-Derivate) 200

Sabinenglykol 200
Ein dreiwertiger Alkohol, das Sabinolglycerin 200

β) Monocyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, -O_3 usw. . . . 201

Sobrerol (Pinolhydrat) = p-Menthen-1-diol(6, 8) 201

3. Hydriert-cyklische Alkohole der Formel $C_nH_{2n-4}O$ 201

α) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$ 202

264. Sabinol = $\Delta^{2(7)}$-Methyl(2)-isopropyl(5)-Bicyklo(0, 1, 3)-hexan-ol(3) . . . 203
265. Anthemol $C_{10}H_{16}O$ 209
266. Myristicol $C_{10}H_{16}O$ 211
267. Alantol $C_{10}H_{16}O$ 212

β) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$ 213

β_1) Primäre monocyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$ 21

268. Gingerol 213
Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$ aus Sabinenglykol 216
Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$ aus β-Phellandrenglykol 217

β_2) Sekundäre monocyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$ 217

Carveol 217

II. Hydriert-cyklische Alkohole mit 14 Kohlenstoffatomen 218

269. Kessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ 218

III. Hydriert-cyklische Alkohole mit 15 Kohlenstoffatomen (Sesquiterpenalkohole, Sesquiterpenkampfer) 219

1. Tricyklische Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$, die in den meisten Fällen tertiärer, seltener sekundärer Natur sind 225
270. Cedrol $C_{16}H_{26}O$ (Cedernkampfer) 225
271. Cubebenkampfer $C_{15}H_{26}O$ 228
272. Ledumkampfer $C_{15}H_{26}O$ 229
273. Fester Patschulialkohol $C_{15}H_{26}O$ (Fester Patschulikampfer) 232
274. Flüssiger Patschulikampfer 235
275. Atraktylol $C_{15}H_{26}O$ 235
276. Guajol $C_{15}H_{26}O$ (Champacol) 237
277. Maticokampfer $C_{15}H_{26}O$ 240
278. Sesquiterpenalkohol aus *Eucalyptus-Globulus*-Öl 242
Isocaryophyllenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (Caryophyllenhydrat) 243

Seite

2. Bicyklische Sesquiterpenalkohole mit 15 Kohlenstoffatomen, die die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ bzw. $C_{15}H_{26}O$ haben . . . 243
Untergruppe der Santalole usw. . . . 244
279. Santalole. Alkohole $C_{15}H_{24}O$ bzw. $C_{15}H_{26}O$ usw. . . . 244
280. Santalal $C_{15}H_{24}O$ (?) . . . 251
281. Santelkampfer $C_{15}H_{24}O_2$ . . . 251
282. Untergruppe der Amyrole . . . 252
283. Untergruppe des Betulols $C_{15}H_{24}O$ . . . 253

IV. Verbindungen, welche Sesquiterpenalkohole sind bzw. diesen nahe stehen, deren Zusammensetzung jedoch wenig studiert ist . . . 254

V. Hochsiedende sauerstoffhaltige Bestandteile ätherischer Öle, die blau oder grün gefärbt sind . . . 260

VI. Hydriert-cyklische alkoholische Bestandteile ätherischer Öle, die mehr als 15 Kohlenstoffatome aufweisen . . . 267

284. Turmerol $C_{19}H_{28}O$ . . . 267
285. Alkohol $C_{20}H_{32}O$ . . . 267

B. Hydriert-cyklische Aldehyde . . . 268

I. Hydriert-cyklische Aldehyde mit 10 Kohlenstoffatomen . . . 270

1. Hydriert-cyklische Aldehyde mit 10 Kohlenstoffatomen der Formel $C_nH_{2n-2}O$ . . . 270
2. Hydriert-cyklische Aldehyde der Formel $C_nH_{2n-4}O$ . . . 270
α) Hydriert-bicyklische Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ . . . 271
β) Hydriert-monocyklische Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ . . . 271
286. Phellandral $C_{10}H_{16}O$ (ein Tetrahydrocuminaldehyd) . . . 272
287. Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem Lemongrasöl . . . 275
288. Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem Gingergrasöl . . . 276

3. Hydriert-cyklische Aldehyde der Formel $C_nH_{2n-6}O$ . . . 277
Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ aus dem Gingerol (Dihydrocuminaldehyd?) . . . 278

II. Hydriert-cyklische Aldehyde mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen . 278
Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ des Sandelholzöls . . . 278

C. Hydriert-cyklische Ketone (Monoketone) . . . 279

I. Hydriert-cyklische Ketone mit 10 Kohlenstoffatomen . . . 284

1. Hydriert-cyklische Ketone Formel $C_{10}H_{18}O$ . . . 284
289. a) Menthon (p-Menthanon(3)) . . . 284
Menthonoxime und ihre Derivate . . . 306
Menthylamine . . . 315
Reaktionsprodukte des Menthons mit organischen Molekülen usw. . 323
b) Tetrahydrocarvon (p-Menthanon[2]), Carvomenthon . . . 334

Seite

2. Hydriert-cyklische Ketone der Formel $C_nH_{2n-4}O$ 334

α) Hydriert-bicyklische Ketone der Formel $C_{10}H_{16}O$ 334

α_1) Bicyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ des Pentoceansystems (Bicycloheptanone) 335

Bicyklische Ketone des Kampfoceantypus 337

290. Kampfer = Trimethyl-(1,7,7)-bicyklo-(1,2,2)-heptanon(2) (Laurineenkampfer) 337
Physikalische Eigenschaften 354
Chemische Eigenschaften 359
Chlorsubstitutionsprodukte des Kampfers 363
Bromadditionsprodukt des Kampfers 366
Bromsubstitutionsprodukte des Kampfers 367
Verschiedene Chlor-bromkampfer 377
Jodsubstitutionsprodukte des Kampfers 380
Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren und ähnlich reagierender Körper (PCl_5 usw.) auf Kampfer 381
Halogen-nitro-kampfer 384
Bromnitrokampfer 385
Nitrokampfer 387
Aminokampfer $C_{10}H_{17}ON$ 388
Cyankampfer und seine Derivate 395
Oxykampfer 399
Einwirkung der zweiwertigen Metalloide und ihrer Derivate 401
Einwirkung wasseranlagernder und -abspaltender Mittel auf Kampfer 403
Überführung des Kampfers in Phenole 405
Überführung des Kampfers in Carvenon 406
Kampfer- und Halogenkampfersulfonsäuren 408
Spaltungsprodukte des Chlorkampfers durch Schwefelsäure 415
Oxydationsreaktionen des Kampfers 415
Kampfersäure und ihre Derivate 418
Pseudokampfersäure 429
Ammoniakabkömmlinge der Kampfersäure 429
Oxykampfersäuren und ihre Laktone (Kampfansäuren) 433
Sulfokampfylsäure $C_9H_{14}O_5S$ und ihre Derivate 437
Säuren $C_9H_{14}O_2$, die als Derivate der Kampfersäure usw. anzusehen sind 440
I. Allokampfolytsäure 442
II. Lauronolsäure 443
III. cis-trans-Kampfolytsäure 444
IV. Isolauronolsäure 444
Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} 448
Kampferphoron 451
Einwirkung von schmelzendem KOH auf Kampfersäure 454
Synthese der Kampfersäure 456

Weitere Oxydationsprodukte der Kampfersäure: Kampfononsäure und Kampforonsäure 456

Kampfononsäure $C_9H_{14}O_3$ 456
Kampforonsäure $C_9H_{14}O_6$ 456
l-Kampforonsäure 458
d-Kampforonsäure 459
i-Kampforonsäure 459
Oxykampforonsäure = Kampforansäure 460
Oxydations- bzw. Abbauprodukte der Kampforansäure 460

Seite

Oxydation der Kampfersäure mit Kaliumpermanganat 461
Balbianos Säure 461
Eig. a) der raz. Säure $C_8H_{12}O_5$ 462
Eig. b) der d-Modifikation 462
Eig. c) der l-Modifikation 462
Reaktionsprodukte des Kampfers mit Ammoniakabkömmlingen (Hydroxylamin, Semicarbazid usw.), salpetriger Säure und Salpetersäure 463
Kampferoxim 463
Wasseranlagerungs- bzw. -abspaltungsprodukte des Kampferoxims . . 468
Kampfolensäuren (Oxykampfer) $C_{10}H_{16}O_2$ 471
Dihydrokampfolensäuren $C_{10}H_{18}O_2$ 474
Kampfolen C_9H_{16} 477
Derivate des Kampferoxims mit salpetriger Säure 478
Reduktionsprodukte des Kampferoxims. Bornylamine, 1-Aminokampfane 482
Reaktionsprodukte des Kampfers mit Semicarbazid: d-Kampfersemicarbazon $C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ 485
d-Kampfer-p-Bromphenylhydrazon 485
Reaktionsprodukte des Kampfers mit salpetriger Säure 485
Einwirkung von Salpetersäure auf Kampfer 490
Einwirkung von Metallen und ihren Derivaten auf Kampfer 490
Einwirkung von Formiat auf Natriumkampfer 491
Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumkampfer 495
Alkyl- bzw. Alkylidenkampfer 499
Acylkampfer 504
Kampfancarbonsäure 505
Einwirkung von Kaliumhydroxyd bzw. Kalilauge auf Kampfer . . . 505
Einwirkung der Salze auf Kampfer 509
Verbindungen des Kampfers mit organischen Molekülen 510
Physiologische Versuche mit Kampferderivaten 511
Identifizierung des Kampfers 511
Konstitution des Kampfers 512
Geschichte 529
Bicyklische Ketone anderer Pentoceantypen 532
Bicyklische Ketone des Fenchantypus 533
291. Fenchon = Bicyklo-1, 2, 2-trimethyl-1, 3, 3-heptanon(2) 533
Physikalische Eigenschaften 542
Chemische Eigenschaften 543
Fenchonoxim 554
Fenchonitrile 556
Fencholensäuren 557
Einwirkung von Metallen und ihren Verbindungen auf Fenchon . . 570

α_2) Bicyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ des Tetroceansystems 578

α_3) Bicyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ des Trioceansystems 578

292. Thujone, Tanaceton = β-Thujon 579
Physikalische Eigenschaften 585
Chemische Eigenschaften 586
Einwirkungsprodukte der Stickstoffabkömmlinge (Hydroxylamin, Semicarbazid usw.) auf Thujon bzw. Tanaceton 595
Verhalten des Thujons bzw. Tanacetons gegen organische Moleküle . 601
Isomerisationsprodukte des Thujons bzw. Tanacetons 604
Carvotanaceton (Δ^6-Menthenon-2) 604

Seite

Isothujon 604
Derivate des Isothujons mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw. . . . 610
Verbindungen des Isothujons mit organischen Molekülen 611

β) Hydriert-monocyklische, einfach ungesättigte Ketone der Formel $C_nH_{2n-4}O$ 618

293. Keton $C_9H_{14}O$ aus Atlascedernöl 618

β_1) Hydriert-monocyklische, einfach ungesättigte Ketone der Carvonreihe [p-Menthen-one(2)] 619

294. Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$ = p-Menthen(6)-on(2) 620
Carvenon $C_{10}H_{16}O$ = Δ^3-p-Menthen-on(2) 626
Terpenon $C_{10}H_{16}O$ 628
295. Dihydrocarvon = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen-on(2) 628
Verhalten des Dihydrocarvons gegen Oxydationsmittel 635
Einwirkung des Stickstoffs und seiner Derivate auf Dihydrocarvon (Hydroxylamin, Semicarbazid) 635

Invertierungsprodukte des Dihydrocarvons: Caron und Carvenon 639

Caron $C_{10}H_{16}O$ = Trimethyl-3, 7, 7-bicyklo-(0, 1, 4)-heptanon(2) 639
Verhalten des Carons gegen Derivate des Stickstoffs (Hydroxylamin, Semicarbazid N_2O_3 usw.) 644
Carvenon (Camphren, Carveol, Carvenol) 648

β_2) Hydriert-monocyklische, einfach ungesättigte Ketone der Menthonreihe. (p-Menthen-one[3]) 657

296. Calaminthon $C_{10}H_{16}O$ = p-Menthen-Δ^1-on(3) 658
297. Pulegon = p-Menthen-$\Delta^{4(8)}$-on(3) und Isopulegon = p-Menthen-$\Delta^{8(9)}$-on(3) $C_{10}H_{16}O$ 659
Pulegondibromid und seine Derivate (Pulegensäure usw.) 669
Oxydationsprodukte der Pulegensäure 671
Pulegen C_9H_{16} und seine Derivate 673
Verhalten des Pulegons gegen Derivate des Stickstoffs (Hydroxylamin, Semicarbazid, salpetrige Säure usw.) 684

Unbekannte Verbindungen, denen z. T. ev. die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ zukommt 694

3. Hydriert-cyklische Ketone der Formel $C_nH_{2n-6}O$ 698
Ketone $C_{10}H_{14}O$ 698

1. Tricyklische Ketone $C_{10}H_{14}O$ 699

2. Bicyklische, einfach ungesättigte Ketone $C_{10}H_{14}O$ 699
298. Verbenon 699
299. Umbellulon $C_{10}H_{14}O$ (Oreodaphnol, Umbellol) 700

3. Monocyklische, zweifach ungesättigte Ketone $C_{10}H_{14}O$ . . . 702
300. Carvon (Carvol) = $\Delta^{6,8(9)}$-p-Menthadiënon(2) 704
Tetrahydrocarvon und seine Derivate 713
Verhalten des Carvons gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren 720
Eucarvon und seine Derivate 724
Verhalten der wasseranlagernden und -abspaltenden Mittel zu Carvon 730
Verhalten des Carvons gegen Natriumbisulfit 733

Seite

Verhalten des Carvons gegen Stickstoffabkömmlinge (Hydroxylamin, Semicarbazid, salpetrige Säure usw.) 736
301. Keton im Patschuliöl 753

II. Hydriert-cyklische Ketone mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen . . 753

Ketone $C_nH_{2n-6}O$ 753
302. Santalon $C_{11}H_{16}O$ 753
303. Jasmon $C_{11}H_{16}O$ 754
304. Iron $C_{13}H_{20}O$ 755
305. Keton $C_{15}H_{24}O$ im Porschöl 760

D. Diketone 761

306. Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ 761

E. Hydrierte Phenole und ihre Derivate 762

307. Buccokampfer (Diosphenol) 765
Verhalten des Buccokampfers gegen Stickstoffabkömmlinge (Hydroxylamin, Phenylhydrazin usw.) 770
Verhalten des Buccokampfers gegen organische Verbindungen . . . 770

F. Oxyde cyklischer Verbindungen 776

308. Cineol (Eucalyptol, Cajeputol) 777
309. Eudesmol $C_{10}H_{16}O$ (?) 806
310. Calameon $C_{15}H_{16}O_2$ 807

G. Hydriert-cyklische Säuren und Laktone 809

311. Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$ 809
312. Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ 810
313. Lakton $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pfefferminzöl 811
314. Caparrapinsäure $C_{15}H_{26}O_3$ 811
315 u. 316. Laktone des ätherischen Öles von *Inula Helenium* L.: Alantolakton und Isoalantolakton 812
317. Raphanol (Raphanolid) $C_{29}H_{58}O_4$ (?) 816
318 u. 319. Sedanolid und Sedanonsäureanhydrid 817
320. Säure des Vetiveröls 819

H. Ester hydriert-cyklischer Säuren 820

321. Menthylester einer Säure $C_8H_{12}O_2 = C_{10}H_{19}O \cdot C_8H_{11}O$ 820
322. Dihydrobenzoesäureester 820
323. Eudesmiasäureamylester $C_{13}H_{17}COOC_5H_{11}$ (?) 821
324. Ester im ostindischen Sandelholzöl 821

J. Verbindungen, die wahrscheinlich hydriert-cyklischer Natur, aber in ihrer Konstitution nicht bekannt sind 822

325. Verbindung $C_9H_{16}O_2$ 822

K. Anhang 822

Das Moschusaroma 822
Muscon $C_{15}H_{28}O$ bzw. $C_{16}H_{30}O$ 823

Literaturnachweis und Abkürzungen.

Für das vorliegende Werk sind fast ausschließlich die Originalabhandlungen benutzt worden, die in den verschiedenen Fachzeitschriften niedergelegt sind; ferner Monographien, Dissertationen usw. In bezug auf die Abkürzungen habe ich mich der in BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie üblichen angeschlossen, um die Übersicht in der organischen Chemie nicht unnötig zu erschweren.

A. = LIEBIGS Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97—100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).

Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—6 Bände.

A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1. série (96 Bände) 1789—1815. — 2. série (75 Bände) 1816—1840. — 3. série (69 Bände) 1841—1863. — 4. série (30 Bände) 1864—1873. — 5. série (30 Bände) 1874—1883. — 6. série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.

Am. = American chemical journal. Vol. I. (1879/80).

Am. Soc. = Journal of the American chemical society.

Ar. = Archiv der Pharmazie.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868).

Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—63) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.

Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.

C. = Central-Blatt.

C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.

G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871).

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Gießen, Ricker). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei Vieweg in Braunschweig.

J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.

M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.

P. = POGGENDORFFS Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände.(1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (P [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877), 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.

Dazu: Beibl. = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.

Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1877).

R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).

R. A. L. = Atti della Reale Academia dei Lincei Rendiconti (Roma).

Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.

Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).

Gm. = L. GMELINS Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—7 (1867—1868).

Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).

Ж. = Journal der russischen physiko-chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.

G. u. H. = Die ätherischen Öle von E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN.

Sch. = SCHIMMEL u. Co. Semestral-Berichte April (I) und Oktober (II).

kor. = korrigiert. — i. D. = im Dampfe. — as = unsymmetrisch. — s = symmetrisch. — v = benachbart. — o = ortho. — m = meta. — p = para.

Bei der Benutzung weiterer Quellen sind die letzteren jedesmal deutlich angeführt worden, um unnötiges Nachschlagen zu verhindern.

III

SAUERSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN

DER

HYDRIERT-CYKLISCHEN REIHE

Allgemeines.

Gering ist der Anteil der aliphatischen Kohlenwasserstoffe an der Zusammensetzung der ätherischen Öle; als wichtigste und interessanteste Verbindungen gehören zu ihnen, wie im ersten Bande auseinandergesetzt wurde, die olefinischen Terpene und Sesquiterpene. Es ist teilweise gelungen, von diesen Terpenen aus auch zu aliphatischen Alkoholen zu gelangen; durch Wasseranlagerung an das Myrcen entsteht unter anderem Linalool. Von diesem Alkohol aus kommt man zum Geraniol, Citral, Citronellol und Citronellal; auch das Keton Methylheptenon läßt sich aus dem Geraniol usw. darstellen. Wir erkennen demnach deutlich, wie die sauerstoffhaltigen Verbindungen der aliphatischen Reihe in engem Zusammenhange mit den Kohlenwasserstoffen der gleichen Reihe stehen; so scheint man auch rückwärts von dem Linalool aus durch einfache Wasserabspaltung zu dem aliphatischen Myrcen gelangen zu können.

Ein gleicher Zusammenhang tritt uns zwischen den Kohlenwasserstoffen und den sauerstoffhaltigen Bestandteilen der hydriert-cyklischen Reihe entgegen; durch Wasseranlagerung können wir von den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aus zu Alkoholen, durch Oxydation der letzteren unter Umständen zu Ketonen bzw. Aldehyden gelangen; so bildet sich z. B. aus dem Limonen durch Wasseranlagerung das Terpineol. Eine sehr wichtige neue Bildungsart dieser Alkohole lernen wir in der hydriert-cyklischen Reihe kennen, die wir natürlich in der aliphatischen Reihe nicht haben, d. i. die Entstehung von Alkoholen durch Wasseranlagerung nicht nur an die doppelte Bindung, sondern auch an Kohlenstoffatome, die unter Ringsprengung Wasser addieren; so entsteht das eben erwähnte Terpineol nicht nur aus dem Limonen, sondern auch aus dem bicyklischen Pinen. Nicht immer ist der Verlauf dieser Reaktion, wie wir sehen werden, ein so einfacher, sondern vielfach finden dabei Invertierungen, ja sogar neue Ringschlüsse statt; ich erinnere an die Bildung des Isocaryophyllenhydrats aus dem Caryophyllen. Wenn die Bildung tertiärer Alkohole, wie jene des Terpineols aus Kohlenwasserstoffen, verhältnismäßig leicht vor sich geht, so verläuft die Reaktion, die in gleicher Weise zur Bildung sekundärer Alkohole führt, ungleich schwieriger. — Durch Oxydation des sekundären Dihydrocarveols kommt man zum Keton Dihydrocarvon, durch Oxydation des primären Dihydrocuminalkohols zum Aldehyd.

Kurzum, überall erkennen wir den Zusammenhang der Kohlenwasserstoffe der hydriert-cyklischen Reihe mit den sauerstoffhaltigen Bestandteilen.

Nicht minder eng ist der Zusammenhang aliphatischer Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltiger Verbindungen mit den sauerstoffhaltigen Körpern der hydriert-cyklischen Reihe. Zweifellos ist es, daß man vom Myrcen aus unter Ringschließung zum Terpineol gelangt, zweifellos führt ein Weg zu diesem Alkohol vom Geraniol und Linalool aus. Ja wir müssen sogar annehmen, daß eine große Anzahl der sauerstoffhaltigen Verbindungen der hydriert-cyklischen Reihe, denen wir in den ätherischen Ölen begegnen, bei ihrer Entstehung in der Pflanze derartige aliphatische Moleküle als Muttersubstanzen hat. — Aber ebenso, wie wir von der aliphatischen Reihe zur hydriert-cyklischen durch Ringschließung kommen können, so läßt sich an einer bestimmten Gruppe von Molekülen auch die umgekehrte Reaktion durchführen, daß wir nämlich durch Ringsprengung von letzterer Reihe in die erstere übergehen können. Diese Reaktion gelang Wallach, indem er Menthonoxim usw. in aliphatische Verbindungen der Mentho-Citronellalreihe überführte.

Wenn wir also sehen, wie sich der Übergang aus der aliphatischen Reihe in die hydriert-cyklische mit Leichtigkeit ausführen läßt, wenn wir ferner im Auge behalten, daß ein derartiger Übergang namentlich bei Gegenwart von Säuren, die sich ja in der lebenden Pflanzenzelle stets finden, leicht vor sich geht, so nimmt es nicht wunder, daß wir den sauerstoffhaltigen Verbindungen der hydriert-cyklischen Reihe häufig in ätherischen Ölen begegnen, ja sogar viel häufiger als den sauerstoffhaltigen Gliedern der aliphatischen Reihe; und da wir die Kohlenwasserstoffe, unter diesen hinwiederum besonders die Terpene und Sesquiterpene, in vielen Fällen zweifellos als Dehydratisierungsprodukte der Ketone, Alkohole usw. ansehen müssen, so können wir auch von Hause aus annehmen, daß der Anteil der sauerstoffhaltigen Verbindungen der hydriert-cyklischen Reihe an der Zusammensetzung der ätherischen Öle kein geringer sein wird. Wenn wir uns ferner daran erinnern, daß wir unter den Estern im I. Bande viele fanden, deren alkoholischer Bestandteil ein hydriert-cyklischer war, so nehmen wir wahr, daß viele ätherische Öle hauptsächlich aus hydriert-cyklischen sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen, oder daß doch derartige Verbindungen einen der Hauptbestandteile ausmachen; es sei an das Pfefferminzöl, welches Menthol enthält, an das Baldrianöl und die Kampferöle erinnert, welche Borneol bzw. Derivate desselben enthalten, an das Lebensbaum-, Salbei-, Absinth- und Rainfarnöl, welche Glieder der Tanacetonreihe aufweisen, an das Kessowurzel-, Porsch-, Sandelholzöl usw., in denen sich sauerstoffhaltige Verbindungen der Sesquiterpenreihe finden. Häufig jedoch machen diese sauerstoffhaltigen Verbindungen der hydriert-cyklischen Reihe nur wenige Prozente, ja sogar nur Bruchteile eines Prozentes aus, aber in den wenigsten ätherischen Ölen fehlen sie vollständig.

Die Stammpflanzen, welche ätherische Öle mit sauerstoffhaltigen Bestandteilen der hydriert-cyklischen Reihe liefern, sind über das ganze

Pflanzenreich verbreitet. Die Abscheidung und Isolierung der einzelnen Bestandteile selbst richtet sich ganz nach ihrer Natur und Zusammensetzung. Ist die vorliegende Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur fest, so dürfte sich in allen Fällen ein Auskristallisieren ev. unter Ausfrieren empfehlen, da wir auf diesem Wege am wenigsten Gefahr laufen, das Molekül chemisch zu verändern. Jedoch muß man dabei berücksichtigen, daß hierhergehörige Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest werden, sich unter Umständen außerordentlich schwer in kristallisiertem Zustande aus Gemengen mit anderen Körpern abscheiden lassen. So konnte das Terpineol vom Smp. 35°, obwohl es in ätherischen Ölen sehr verbreitet ist und seit langem in seiner Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ bekannt ist, doch erst von BOUCHARDAT in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts im festen Zustande abgeschieden werden.

Eine sicherere Abscheidung gelingt demnach, wenn das betreffende Molekül mit anderen Verbindungen in Reaktion tritt und alsdann in unlöslichem Zustande abgeschieden werden kann. Sehr schwierig gestaltet sich in dieser Hinsicht die Abtrennung der alkoholischen Bestandteile. Wie in der Einleitung und in Band I auseinandergesetzt wurde, kann nach sorgfältig ausgeführter Fraktionierung, wenn man weiß, um welchen Alkohol es sich handelt, ev. durch Überführung in die Phtalestersäure eine Abscheidung vorgenommen werden, sobald ein primärer oder sekundärer Alkohol vorliegt; bei Gegenwart eines tertiären Alkohols kann man ev. zur Acetylierung greifen, aber hierbei findet gewöhnlich starke Wasserabspaltung statt, so daß diese Reaktion keine quantitative ist. Alkoholische Bestandteile lassen sich ferner mittels Carbanil als Phenylurethane abscheiden, alsdann wiederum durch Zersetzung letzterer regenerieren.

Ketone und Aldehyde werden ebenso wie in der aliphatischen Reihe mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Thiosemicarbazid, Oxamazid usw. abgetrennt; besonders sind die Semicarbazone zu empfehlen, da sich aus ihnen sowohl die Aldehyde, als auch Ketone gewöhnlich durch Behandlung mit Säuren regenerieren lassen. Ist der Aldehyd oder das Keton sehr empfindlich gegen Säuren, so kann man das Semicarbazon mit Phtalsäureanhydrid unter Wasserdampfdestillation zersetzen (vgl. TIEMANN, B. **33**, 3721). — Auch mittels Bisulfiten lassen sich natürlich Methylketone, merkwürdigerweise sogar cyklische Ketone, jedoch, wie es scheint, nur solche von bestimmter Konstitution, abscheiden (vgl. Tanaceton, Dihydrocarvon usw). — Zur Unterscheidung der Ketone von den Aldehyden ist das verschiedene Verhalten ihrer Oxime gegen Essigsäureanhydrid zu erwähnen, indem die Ketoxime beim Kochen mit diesem Reagens acetylierte Ketoxime liefern, dagegen die Aldoxime in Nitrile umgewandelt werden (vgl. aber Kampferoxim usw.). Mit Silberoxyd oder alkalischer Bromlösung lassen sich die Aldehyde mehr oder weniger glatt in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt überführen.

In dieser Reihe begegnen wir zum erstenmal einem Oxyd, das sich als Bestandteil ätherischer Öle findet; es ist dies das weit verbreitete

Cineol. Zu seiner Abscheidung verfährt man am besten so, daß man mit Eisessig-Bromwasserstoff das Bromwasserstoffcineol darstellt.

Säuren entzieht man den ätherischen Ölen auch in dieser Reihe mit Soda; man beachte aber, daß die hierher gehörigen Säuren vielfach sehr schwach saurer Natur sind.

Sind Ester festgestellt worden, so muß man sich in diesem Falle ebenfalls am besten der fraktionierten Destillation bedienen.

Auch Basen hydriert-cyklischer Moleküle dürften in den ätherischen Ölen vorkommen, dagegen sind hierhergehörige Senföle bisher nicht beobachtet worden.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß sich sowohl Alkohole, als auch Ketone, Aldehyde, Oxyde, Säuren, Ester usw. hydriert-cyklischer Natur als Bestandteile ätherischer Öle finden und sich isolieren lassen; schon seit langer Zeit ist dieser Weg zur Reindarstellung dieser Verbindungen beschritten worden. Anders liegen die Verhältnisse in bezug auf die künstliche Darstellung bzw. Synthese dieser Verbindungen. Erst in den letzten 15 Jahren ist es gelungen, sauerstoffhaltige hydriert-cyklische Verbindungen durch partielle und Totalsynthese zu gewinnen; es sei an die Synthese des Terpineols usw. erinnert, die Tiemann vom Methylheptenon aus über das Citral usw. ausführte, ferner an die künstliche Darstellung des Jonons von seiten Tiemanns und Krügers, die ebenfalls eine Totalsynthese ist. Auch die Darstellung des Kampfers, wie sie von Komppa ausgeführt wurde, und die Synthese des Terpineols, wie wir sie Perkin jun. verdanken, sind Totalsynthesen. Wenn es so also gelungen ist, sauerstoffhaltige Verbindungen hydriert-cyklischer Natur zweifellos aus den Elementen aufzubauen, so ist die Synthese doch noch nicht, wie z. B. bei den Kohlenwasserstoffen, für Verbindungen einzelner Reihen gelungen: man kann so z. B. nicht die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Pinenreihe und der Tanacetonreihe künstlich gewinnen. — Partielle Synthesen aller hier in Betracht kommenden sauerstoffhaltigen Verbindungen sind vielfach ausgeführt worden, so z. B. bei den Dihydrocuminverbindungen aus dem Phellandren usw.

Die physikalischen Eigenschaften der sauerstoffhaltigen hydriert-cyklischen Moleküle zeigen unter sich dieselben Beziehungen, wie sie bereits in Band I an den aliphatischen Molekülen Erörterung fanden. Dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie wir sie dort kennen lernten, haben auch vielfach hier Geltung; bei den einzelnen Gruppen werden wir auf diese zurückkommen. Die cyklische Natur läßt sich mit aller Schärfe aus der Molekularrefraktion herleiten, so daß man bei nur einigermaßen reinen Verbindungen nach dieser Richtung hin niemals im Zweifel sein kann. Wichtige Dienste hat die Bestimmung dieser Konstante bei Konstitutionsaufklärungen auch in diesem Falle geleistet, es sei an die Glieder der Tanacetonreihe erinnert. Der Siedepunkt der cyklischen sauerstoffhaltigen Verbindungen pflegt vielfach niedriger zu liegen als jener der aliphatischen, während das Volumgewicht gleichzeitig bedeutend anzusteigen pflegt (natürlich immer bei einigermaßen zu vergleichenden Molekülen). Auf eine gewisse Regel-

mäßigkeit im Siedepunkt und Volumgewicht sei hier aufmerksam gemacht, d. i. jene, daß Glieder der Menthonreihe einen niedrigeren Siedepunkt und niedrigeres Volumgewicht haben als jene der Carvonreihe (vgl. Menthon und Carvon). Optisch aktiven Substanzen begegnen wir vielfach in dieser Reihe, da die Möglichkeit der Asymmetrie namentlich mit der Sauerstoffsubstitution im Kern in vielen Fällen zunimmt. Den optisch Isomeren ist es zuzuschreiben, daß viele Verbindungen schlecht kristallisieren, indem sie sich gegenseitig am Kristallisieren hindern. Auf eine besondere Isomerie sei an dieser Stelle hingewiesen, die bei den sauerstoffhaltigen Substanzen usw. der hydriert-cyklischen Reihe auftritt, d. i. die cis- und trans-Isomerie, wie wir ihr vielfach bei den p-Cymolabkömmlingen begegnen (vgl. z. B. cis- und trans- Terpin); auch dieser Isomerie dürfte das schwierige Kristallisieren vieler hierhergehöriger Moleküle zuzuschreiben sein. Überhaupt zeichnen sich die hydriert-cyklischen sauerstoffhaltigen Verbindungen durch große Mannigfaltigkeit in physikalischen Isomerien aus, wie z. B. die vielen isomeren Menthole, Menthone und Tanacetone zeigen. Man tut daher gut zwei Verbindungen nicht ohne weiteres für vollkommen identisch zu erklären, wenn man auch gut kristallisierte identische Derivate erhält, man muß sich hierbei stets versichern, daß keine Umlagerung stattgefunden hat. — Inwieweit die hochsiedenden blauen Bestandteile ätherischer Öle zu sauerstoffhaltigen Verbindungen gehören oder nicht, müssen weitere Versuche erst entscheiden.

Die chemischen Eigenschaften der Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. der hydriert-cyklischen Reihe sind im großen und ganzen dieselben wie jene der entsprechenden aliphatischen Moleküle, nur scheinen sich die Verbindungen der cyklischen Reihe durch größere Stabilität auszuzeichnen. So lassen sich aus den Alkoholen dieselben Derivate gewinnen; wir begegnen hierbei demselben Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen. Die tertiären Alkohole neigen wie dort leicht zur Wasserabspaltung; es sei aber besonders hingewiesen auf die leichte Wasserabspaltung tertiärer Alkohole, wenn die Hydroxylgruppe im Kern sitzt. Es hat den Anschein, als ob die Abspaltung der Wasserstoffatome von dem benachbarten Kohlenstoffatom im Ringe ev. wegen ihres näheren Abstandes leichter vor sich geht, analog dem Verhalten der entsprechenden Halogenwasserstoffe; so erhält man aus dem Terpin besonders leicht das ringungesättigte Terpineol vom Smp. 35°. Auch scheint die Schaffung der doppelten Bindung im Ringe leichter vor sich zu gehen, als nach außerhalb, so daß man auf diese Weise die Pseudoderivate schwerer zu erhalten scheint, als die n-Derivate. Um jedoch Wiederholungen zu vermeiden, sei auf die Besprechung der chemischen Eigenschaften bei den einzelnen Gruppen besonders verwiesen. — Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester usw. zeigen ebenfalls dieselben chemischen Reaktionen wie in der aliphatischen Reihe, jedoch kommen auch hier einige Abweichungen vor, die im speziellen besprochen werden; so reagieren gewisse cyklische Ketone, wie oben bereits erwähnt, mit alkalischer Bromlösung unter Bromoform- bzw. Tetrabromkohlenstoffbildung, ferner oxydieren sich die Aldehyde, die die Aldehyd-

gruppe direkt am Kern gebunden haben, sehr viel leichter, als die aliphatischen, so z. B. verwandeln sich die Cyklocitrale bereits beim Stehen an der Luft in die zugehörigen Säuren.

Zur Identifizierung werden bei den Alkoholen der hydriert-cyklischen Reihe ebenfalls unter Umständen die Oxydationsprodukte, ferner Phtalestersäuren, Urethane usw. herangezogen, für die Ketone und Aldehyde die häufig sehr gut kristallisierenden Oxime, Semicarbazone usw.

Über die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnisse der hierhergehörigen Bestandteile der ätherischen Öle sei nur im allgemeinen erwähnt, daß diejenigen Verbindungen, die am häufigsten in ätherischen Ölen vorkommen, auch schon seit langem bekannt sind, wenn sich diese Kenntnis auch nur auf rein äußerliche Merkmale erstreckte. Besonders sind es wiederum diejenigen Moleküle, die man in festem Zustande abscheiden kann; sie gehören zu denjenigen Körpern, die man seit Jahrhunderten als Stearoptene, zum Teil auch als „Kampfer" schlechthin bezeichnete. Unter den Alkoholen ist es das Menthol, das Borneol, unter den Ketonen der Laurineenkampfer selbst, die zu den am längsten bekannten Bestandteilen der ätherischen Öle gehören. Obgleich man diese Verbindungen demnach früh abscheiden konnte, so dauerte es doch sehr lange, ehe man weitere Kenntnisse über sie erlangte; lange Zeit verging, ehe man sogar die rein physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Siedepunkt, in zuverlässiger Weise bestimmen konnte. Von den chemischen Reaktionen wandte man die Oxydation, dann die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren, Alkalien usw. an, aber nur selten gelang es, wie z. B. aus dem Kampfer am Ende des 18. Jahrhunderts Kampfersäure erhalten wurde, auf diese Weise faßbare Derivate zu gewinnen. Aus diesem Grunde finden wir noch in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts in den Lehrbüchern diese Kampferarten als ganz besondere Klasse von Verbindungen aufgeführt, die man mit keinen anderen Verbindungen in Beziehung bringen konnte. Ja sogar noch am Ende der Periode 1872—1887 kannte man von keiner der hierhergehörigen Verbindungen die Konstitution; erst in den letzten 15 Jahren ist es gelungen, Klarheit in die Konstitution der Bestandteile der hydriert-cyklischen, sauerstoffhaltigen Körper, die in ätherischen Ölen vorkommen, zu bringen. Aber auch heute gibt es noch ganze Gruppen in dieser Reihe, deren Konstitution man nicht kennt, so z. B. haben sich die Sesquiterpenalkohole, -ketone, -aldehyde der Erschließung ihrer Konstitution entzogen, so daß auch der Zukunft noch ein großes Arbeitsfeld auf diesem Gebiete vorbehalten bleibt.

Der größte Fortschritt in der Erkenntnis der Konstitution der sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts gemacht, als man mit aller Schärfe nachwies, daß ihnen wirklich eine hydriert-cyklische Struktur zukommt, daß man aber viele dieser Verbindungen, die man bis dahin als cyklische angesehen hatte (vgl. Geraniol, Citral, Citronellal usw.), in die aliphatische Reihe stellen muß. Alsdann müssen wir als sehr wichtiges Moment die endliche Aufklärung der Konstitution des Cymols im Jahre 1891 als p-Methyl-Iso-

propylbenzol von WIDMAN bezeichnen, da mit dieser Feststellung auch für einen großen Teil der hierhergehörigen Verbindungen die Konstitution der C_3H_7-Seitenkette festgelegt war.

Zur Einteilung und Besprechung der sauerstoffhaltigen Verbindungen hydriert-cyklischer Natur ist zu bemerken, daß wir sie nach der Anzahl der Kohlenstoffatome besprechen können, also z. B. zu erst alle Alkohole. Ketone usw., die 10 Kohlenstoffatome aufweisen, oder aber, daß zuerst sämtliche Alkohole, alsdann Aldehyde, Ketone der Besprechung unterzogen werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen dürfte sich für vorliegenden Fall letztere Einteilung empfehlen. In den einzelnen Gruppen werden alsdann die verschiedenen Glieder der Anzahl der Kohlenstoffatome nach erledigt. Die übrige Einteilung vgl. man bei den einzelnen Abteilungen.

A. Hydriert-cyklische Alkohole.

Betrachten wir die Bruttoformel der hierhergehörigen Alkohole, so nehmen wir wahr, daß fast alle Repräsentanten mit sehr wenigen Ausnahmen 10 oder 15 Kohlenstoffatome aufweisen, genau so wie wir bei den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe in der Mehrzahl der Fälle entweder Terpenen $C_{10}H_{16}$ oder Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ begegnen. Selten treffen wir demnach Alkohole mit weniger oder mehr Kohlenstoffatomen an; aber auch die Anzahl der Wasserstoffatome hält sich fast stets innerhalb der Formeln $C_{10}H_{18}O$ bzw. $C_{15}H_{26}O$. Ausnahmen von diesen Regeln bilden z. B. das Menthol $C_{10}H_{20}O$ und der Kessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$.

Sehr selten begegnen wir mehrwertigen Alkoholen wie z. B. dem Terpin bzw. Terpinhydrat und dem Pinolhydrat (Sobrerol). Es werden diese wenigen Repräsentanten bei denjenigen einwertigen Alkoholen besprochen werden, zu denen sie verwandtschaftlich am nächsten gehören.

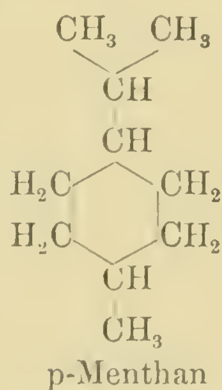
Wie schon oben erwähnt, liegen danach den Alkoholen in fast allen Fällen Terpene oder Sesquiterpene zugrunde. Die Kohlenstoffskelette, die diesen Kohlenwasserstoffen zukommen, treffen wir auch bei den Alkoholen wieder, selbst bei den höher hydrierten, wie z. B. bei dem Menthol. Ebenso lassen sich die Alkohole ansehen als die Hydrate der Terpene oder Sesquiterpene bzw. der hydrierten Formen von ihnen. So ist z. B. das Terpineol vom Smp. 35^0 ein Limonenhydrat, ebenso jenes vom Smp. 32^0; das Terpin ist das zugehörige Limonen-Dihydrat; zu dem Sesquiterpen Isocaryophyllen gehört das Isocaryophyllenhydrat, das Menthol ist als ein Menthenhydrat anzusehen usw. Auf diese Auffassung müssen wir zurückkommen, wenn wir uns die Entstehung vieler Alkohole oder Sesquiterpenalkohole in der Pflanze klar machen wollen; Säuren können H_2O anlagern oder abspalten, wonach in der Pflanze sowohl Alkohole, als auch Terpene gegenseitig auseinander entstehen können. Durch Anlagerung von Säuren, z. B. der Essig- oder Valeriansäure, an Terpene oder Sesquiterpene können Ester entstehen, und umgekehrt bilden sich aus den

Estern durch Säureabspaltung Terpene oder Sesquiterpene. Die Pflanze ist eben imstande in der Zelle gewissermaßen durch mikrochemische Reaktionen das zu leisten, was wir im Laboratorium häufig erst durch gewaltsame Eingriffe hervorbringen können, da wir nicht alle Hilfsmittel der Pflanze, wie Licht, Chlorophyll usw. in ihren Einwirkungen genügend regulieren können.

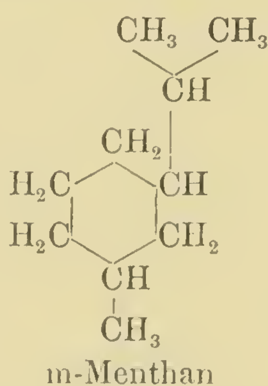
I. Hydriert-cyklische Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen.

Unter diesen Alkoholen, welche sich in den ätherischen Ölen finden und ein Skelett von 10 Kohlenstoffatomen aufweisen, sind hauptsächlich einwertige, nur wenige mehrwertige Repräsentanten vertreten. Alle diese Alkohole können entweder gesättigter oder ungesättigter Natur sein, teils sind sie primär, teils sekundär, teils tertiär. Wir teilen sie ein in gesättigte und ungesättigte Alkohole, indem wir auf diese Weise verwandtere Gruppen zusammenhalten.

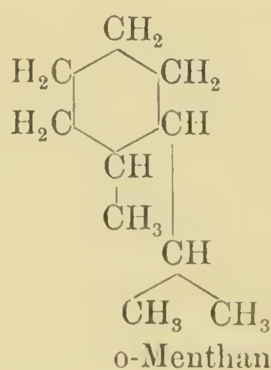
Zur Nomenklatur ist folgendes zu bemerken. Da wir bisher ausnahmslos Cymolabkömmlingen, und zwar hauptsächlich p-Cymolabkömmlingen begegnet sind, so können wir, um die langatmigen Bezeichnungen p-Methyl-Isopropyl-Hexahydrobenzol zu vermeiden, für diesen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ den Trivialnamen „Menthan" einführen (vgl. Wagner, B. **27** [1894], 1636 Anm.); wir ziehen diesen Namen der Bezeichnung „Terpan" (vgl. Baeyer, B. **27** [1894], 436) aus den bereits in Band II, S. 30 angegebenen Gründen vor, da wir sonst dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ den Namen „Terpen" beilegen müßten. Demnach haben wir folgende gesättigte drei Grundkohlenwasserstoffe der Cymolreihen zu unterscheiden:



p-Menthan



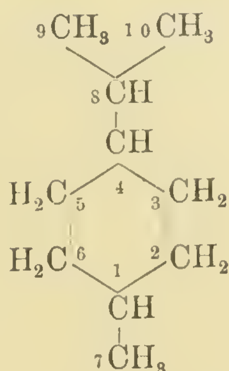
m-Menthan



o-Menthan

Von diesen drei gesättigten Kohlenwasserstoffen spielen bisher für die Bestandteile ätherischer Öle und ihrer Abkömmlinge nur das p-, sowie m-Menthan eine Rolle. Der Name „Menthan" ist hergeleitet vom Menthol, einem Alkohol, der sowohl selbst, wie seine Abkömmlinge in ätherischen Ölen angetroffen wird.

Als weitere Angabe für die Nomenklatur sei erwähnt, daß wir, um Substitutionen, um ferner doppelte Bindungen, um schließlich Brückenbindungen ev. bezeichnen zu können, die einzelnen Kohlenstoffatome des Menthans mit Zahlen z. B. für das p-Menthan in folgender Weise versehen:



Für das m- und o-Menthan gelten analoge Bezeichnungen.

Tritt eine doppelte Bindung in das Menthan $C_{10}H_{20}$ ein, so entstehen die Menthene $C_{10}H_{18}$; die Anzahl ihrer Möglichkeiten ist im Band II besprochen worden, ebenso ihre Nomenklatur. Haben wir es mit doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun, so entstehen die Menthadiëne $C_{10}H_{16}$, für welche wir ebenfalls wiederum einen Trivialnamen, „Terpene", eingeführt haben. Bei allen diesen Bezeichnungen begegnen wir keinen Schwierigkeiten. Haben wir es mit bicyklischen Systemen zu tun, so müssen neue Bezeichnungen eingeführt werden, wie wir sie bei bicyklischen Terpenen angewandt haben, und auf welche wir beim Borneol zurückkommen werden.

---

1. Hydriert-cyklische Alkohole der Formeln $C_nH_{2n}O$, $-O_2$, $-O_3$ usw.

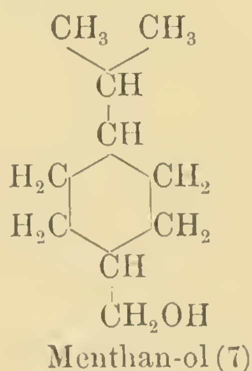
a) $C_nH_{2n}O$ (einwertige) Menthanole.

a_1) Hexanole.

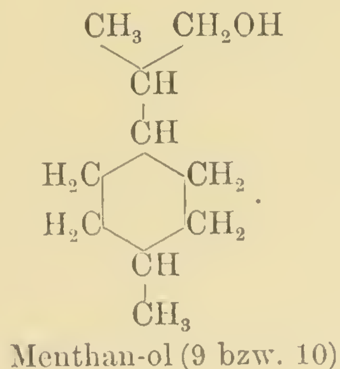
Hydriert-cyklische Alkohole der Formel $C_nH_{2n}O$ können nur gesättigter Natur sein, ebenso können sie nur monocyklisch auftreten. Selbstverständlich kann der Ring selbst ein Drei-, Vier-, Fünf-, Sechs- usw. Ring sein, ebenso kann die Substitution recht vielfältig erscheinen. Für vorliegenden Fall haben wir es aber in den ätherischen Ölen nur mit einem Sechsring, und in diesem nur mit einem p-Methyl-Isopropyl-Abkömmling zu tun, so daß sich die Anzahl der überhaupt möglichen Alkohole ganz bedeutend verringert.

Theoretisch betrachtet sind für vorliegenden Fall folgende Menthanole möglich:

Primäre Menthanole:

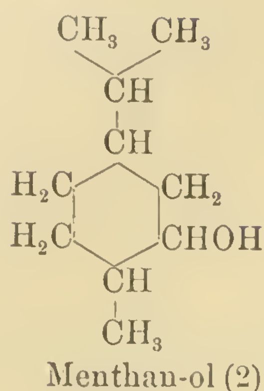


Menthan-ol (7)

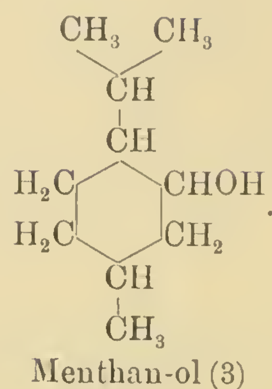


Menthan-ol (9 bzw. 10)

Sekundäre Menthanole:

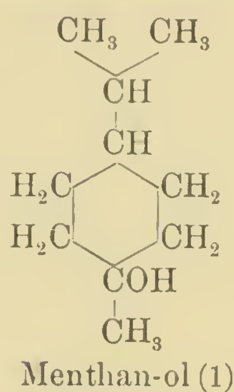


Menthan-ol (2)

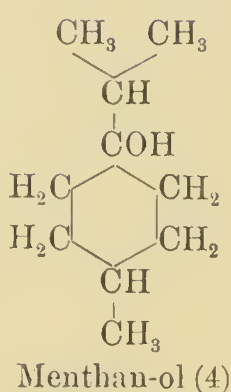


Menthan-ol (3)

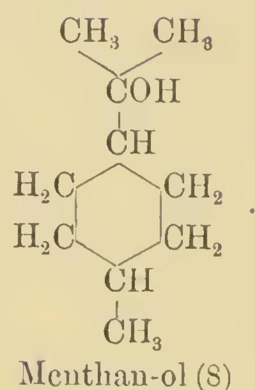
Tertiäre Menthanole:



Menthan-ol (1)



Menthan-ol (4)



Menthan-ol (8)

Von diesen sieben Menthanolen leiten sich natürlich auch Halogenide, ev. Aldehyde, Ketone, Amine usw. ab, indem alle diese Verbindungen die gesättigte Natur des p-Menthans beibehalten. Aus diesem Grunde könnte man die betreffenden zugehörigen Aldehyde, Ketone usw. direkt vollständig beim Menthol besprechen; dies ist aber einmal wegen des Vorkommens einzelner dieser Verbindungen in ätherischen Ölen, ferner aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Übersichtlichkeit nicht gut angängig, so daß die Aldehyde, Ketone usw. nach den Alkoholen abgehandelt werden, die Halogenide, Amine usw. bei denjenigen Alkoholen, als deren Derivate sie erhalten werden können.

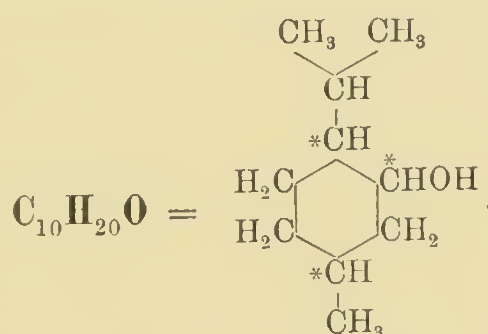
Von den oben angegebenen sieben möglichen Menthanolen ist in der Natur bisher nur ein einziges und zwar das Menthan-ol (3), das Menthol, aufgefunden worden; das zweite sekundäre Menthanol, das Menthan-ol (2) ist das Tetrahydrocarveol, das auf verschiedenen Wegen künstlich dargestellt worden ist. Die beiden primären Menthanole kennt man bisher überhaupt noch nicht, dagegen scheint es so, als ob man alle drei tertiären Menthanole bereits in Händen gehabt hat. Da von allen diesen Alkoholen in der Natur nur das Menthan-ol (3), das Menthol, vorkommt, so erfährt dieses eine besondere Besprechung an dieser Stelle; dagegen werden die übrigen Menthanole, sowie besonders die Versuche zu ihrer Darstellung bei denjenigen „Bestandteilen ätherischer Öle“ besprochen werden, als deren Derivate sie erscheinen. Es kann sich hierbei ereignen, daß dieser Menthanole mehrfach Erwähnung geschieht, sobald sie auf verschiedenen Wegen gewonnen wurden; so ist z. B. das Menthan-ol (2),

Tetrahydrocarveol, sowohl aus dem natürlich vorkommenden Dihydrocarveol, als auch aus dem natürlich vorkommenden Carvon zu gewinnen. Aus diesem Grunde vergleiche man die Eigenschaften aller nicht in ätherischen Ölen vorkommenden Menthanole an den erwähnten Stellen.

---

257. Menthan-ol(3), Menthol (Pfefferminzkampfer)

$C_{10}H_{20}O$ =



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Menthol $C_{10}H_{20}O$ ist von ätherischen Ölen bisher nur in Pfefferminzölen gefunden worden, welche aus gewissen *Mentha*-Spezies hergestellt werden. Das Genus *Mentha*, welches zu den Labiaten gehört, liefert bei der Destillation seiner verschiedenen Arten zahlreiche ätherische Öle. Wiederholt ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß ätherische Öle, selbst aus sehr nahe verwandten Spezies gewonnen, recht verschiedene Zusammensetzung haben können, ja daß ätherische Öle aus verschiedenen Teilen der Pflanze dargestellt, verschiedene Zusammensetzung aufweisen können. Das Genus *Mentha* zeichnet sich in seinen einzelnen Spezies dadurch aus, daß diese nicht stabile Formen darstellen, sondern recht variabel sein können. Aus diesem Umstande erklärt es sich, daß auch die ätherischen Öle, welche aus Pflanzen derselben Spezies gewonnen werden, recht verschieden, namentlich in der Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile, sein können, wenn diese Öle aus verschiedener, nicht stabiler Form einer Spezies destilliert werden. Die Pfefferminze, *Mentha piperita*, ist ein Sammelname für eine Gruppe botanisch wenig beständiger *Mentha*-Spezies und Abarten; es ist unmöglich die Pfefferminzen, welche heute zur Erzeugung des Pfefferminzöls kultiviert werden, botanisch auseinanderzuhalten. Es gewinnt den Anschein, als ob die verschiedenen Spezies, die wir als solche botanisch trennen, durch Kultur in solche Varietäten umgewandelt werden können, welche imstande sind, ein ätherisches Öl zu liefern, das den charakteristischen, in erster Linie wohl vom Gehalt an Menthol abhängigen Pfefferminzgeruch aufweist, der aber an den wild wachsenden Mutterspezies nicht oder nur in sehr geringem Maße beobachtet wird. Es ist äußerst interessant, wie Varietäten aus den verschiedenen Spezies gezogen werden können, die imstande sind, ein und dieselbe chemische Verbindung zu produzieren. — Nach BENTHAM (Prodromus **12** [1848], 169) ist die Stammpflanze der Pfefferminze *Mentha hirsuta* L.; jedoch tritt die

Ähnlichkeit mit *Mentha viridis* L. ebenfalls hervor. Die japanische Pfefferminze hat große Ähnlichkeit mit der europäischen *Mentha arvensis* L., während die chinesische Pfefferminze der amerikanischen *Mentha canadensis* var. *glabrata* Benth. besonders nahe steht; nach Holmes (Pharm. Journ. **13** [1882], 381) hat aber die japanische Pfefferminze auch Ähnlichkeit mit der europäischen *Mentha aquatica* var. *subspicata*. Flückiger (Pharmacognosie **1883**, S. 683) sagt: „Die Eigentümlichkeit der Pfefferminze beschränkt sich gewöhnlich auf ihre Kahlheit, den spitz eiförmigen Umriß ihrer kurz gestielten, gegen vorn scharf gesägten Blätter mit starkem Mittelnerv. Auch pflegen die obersten Knäuel des Blütenstandes dicht gedrängt zu sein.“

Die Kultur aller dieser Pfefferminzen ist zum Teil eine uralte, so auch die Gewinnung der ätherischen Öle aus ihnen. Den ältesten Herstellungsort des ätherischen Pfefferminzöls dürften wir auch in diesem Falle in Ostasien, in China und Japan, zu suchen haben. Wir unterscheiden je nach der Herkunft der Pfefferminzöle: amerikanisches, japanisches, englisches, französisches, russisches, deutsches, italienisches usw. Die größte Produktion, und zwar ca. die Hälfte der Welterzeugung, entfällt auf Nordamerika; von der andern Hälfte liefert den bei weitem größten Teil Japan, alsdann folgen England, Frankreich, Rußland, Deutschland usw.

Die chemische Zusammensetzung der Pfefferminzöle schwankt, wie oben erwähnt; als wesentlichsten Bestandteil müssen wir das Menthol ansehen, außerdem finden sich in den verschiedenen Pfefferminzölen neben Menthol andere Bestandteile, so Ester des Menthols, ferner Menthon und Kohlenwasserstoffe. Im amerikanischen Pfefferminzöl sind von Power und Kleber (Ar. **232** [1894], 639) 17 verschiedene Verbindungen nachgewiesen worden. — In diesem amerikanischen Öl sind ca. 40—45% freies Menthol und 8—14% Estermenthol, während der Gehalt an Menthon ca. 12% beträgt. Im englischen Pfefferminzöl sind ca. 50—60% freies Menthol, 3—14% Estermenthol und ca. 9—12% Menthon vorhanden; japanisches Pfefferminzöl dürfte am meisten Menthol aufweisen, und zwar ca. 65—85% freies Menthol, 3—6% Estermenthol; im sächsischen Pfefferminzöl ist freies Menthol zu 46,5—61,2%, Estermenthol zu 5,7—8,2%, Menthon zu 15,7% vorhanden (Sch. **1896**, I, 50); russisches Pfefferminzöl (Sch. **1889**, I, 35 und **1896**, I, 50) enthielt: 46,8% freies Menthol und 3,4% Estermenthol.

Je nach der vorhandenen Menge des freien Menthols, die, wie wir nach diesen Angaben sehen, starkt schwankt, scheidet sich das Menthol im festen Zustande vielfach schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, so namentlich aus dem japanischen Öl, während die anderen Öle erst zum Teil stark abgekühlt werden müssen. Erst mit Einführung des amerikanischen und japanischen Pfefferminzöls, welche leichter den Menthakampfer absetzen, wurde man zu Beginn des 19. Jahrhunderts auf letzteren besonders aufmerksam. Die Gewinnung des Menthols geschieht aus diesen Ölen ebenfalls schon seit sehr langer Zeit; so soll nach Flückiger (Pharmacognosie **1891**, 726) in Japan das Menthol schon vor Beginn unserer Zeit-

rechnung abgeschieden und als Heilmittel angewendet worden sein. Aber auch auf chemischem Wege, d. h. durch Überführung des Menthols in eine Verbindung, die sich leicht abtrennen läßt, kann dieser Alkohol aus den ätherischen Ölen isoliert werden, wie weiter unten gezeigt werden wird. Unter allen Umständen tut man gut, besonders wenn es sich um eine quantitative Bestimmung des Gesamtmenthols handelt, zu verseifen und alsdann das Menthol zu bestimmen.

Da das Menthol zu denjenigen Bestandteilen der ätherischen Öle gehört, die sich freiwillig im festen Zustande abscheiden und die man früher zu den Stearoptenen oder auch Kampferarten rechnete, so lenkte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker alsbald auf dieses Stearopten, zumal da die kristallinische Form große Garantie für die Einheitlichkeit der Substanz bot. Aber bis zu Lavoisier bezogen sich die Angaben über die Eigenschaften dieses Pfefferminzöl-Kampfers nur auf rein äußerliche Eigenschaften wie Geruch, Geschmack usw. Chemische Untersuchungen wurden in dem Zeitabschnitt 1772—1832 ebenfalls nur wenig angestellt; es gelang nicht durch Einwirkung von Säuren, Alkalien, Chlor usw. zu kristallinischen Verbindungen zu gelangen. — Erst die Periode 1832—1857 brachte einige Klarheit in die Erkenntnis der chemischen Zusammensetzung dieses Kampfers. In dem vorhergehenden Zeitabschnitt war beginnend mit den Arbeiten Lavoisiers und endigend mit den Versuchen Liebigs die Elementaranalyse so ausgearbeitet worden, daß man die prozentische Zusammensetzung auch der organischen Verbindungen zu ermitteln imstande war. So kam es, daß man am Beginn der Periode im Jahre 1832 bereits die Zusammensetzung von einer ganzen Anzahl namentlich der festen Bestandteile der ätherischen Öle kannte; dies war aber noch nicht für den Menthakampfer der Fall, geschweige denn, daß man seine Molekulargröße kannte.

Martius (A. 4, 265) bringt einige Daten über die Ausbeute an Pfefferminzöl. — Dumas (A. **6**, 152; A. ch. **50**, 225; P. **26**, 536) analysiert den Pfefferminzölkampfer, indem er gleichzeitig interessante Daten über dessen Verbrauch in der Medizin angibt; dieser habe einen Import des Pfefferminzöls aus Amerika nötig gemacht. Aus diesem Öl nun hatten sich Kristalle abgesetzt, prismatisch, Smp. 25° C., Analyse $C_5H_{10}O_{1/2}$; der Pfefferminzölkampfer sei verschieden, wie Dumas sich ausdrückt, durch 2 Vol. H von dem gewöhnlichen Kampfer. Wir kennen nunmehr im Jahre 1833 Analyse, aber keine Molekularformel. — Zu denselben Resultaten kommen im gleichen Jahre Blanchet und Sell (A. **6**, 293); auch sie untersuchen das Stearopten aus dem amerikanischen Pfefferminzöl, Smp. 27°, Sdp. 208°. Proust habe dieses Stearopten für identisch mit dem Kampfer gehalten. —

Walter (C. r. **6**, 572; A. **28**, 312) bestimmt 1838 die Dampfdichte des Menthols und gibt dessen Formel zu $C_{10}H_{20}O$ an. Ferner berichtet er über das erste einigermaßen einheitliche Derivat des Menthols, über das Menthen $C_{10}H_{18}$, welches er durch Einwirkung von P_2O_5 gewinnt. Vgl. ferner Walter (A. ch. **72**, 83; A. **32**, 288): Smp. 34°, Sdp. 213,5°; Einwirkung

von Kalium, Brom, Jod, H_2SO_4. Für das Menthen finden wir Sdp. 163°, d_{21} = 0,851 usw. angegeben. Ferner stellt WALTER durch Einwirkung von PCl_5 auf das Pfefferminzstearopten das Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ dar. Sdp. 204°. Auch die Einwirkung von Chlor auf das Pfefferminzstearopten wird näher studiert; ferner finden Versuche der Einwirkung von Salpetersäure auf Menthen Erwähnung, wobei W. Säuren erhielt, deren Analysen sich ungefähr auf Methylbernsteinsäure berechnen lassen. Auch Menthen reagiert mit Chlor und es wird daraus ein sehr chlorreiches Produkt erhalten.

Auch die Arbeit KANES (A. **32**, 284; Transact. of the Royal Irish Acad. **1838**; J. pr. **20**, 439) sei erwähnt; jedoch weichen die angegebenen Analysen von denen BLANCHETS und SELLS usw. ab.

DUMAS (Handbuch der Chemie, Bd. **VII**, 259) führt für das Stearopten des Pfefferminzöls an: Smp. 34°, $Sdp._{760}$ = 213,5°. Von chemischen Reaktionen gibt er jene mit Kalium, Kalilauge, Brom, Jod, Salpetersäure usw. an.

Auch GERHARDT (GERH., Bd. **IV**, 357) macht im Jahre 1856 keine weiteren Mitteilungen; interessant ist, daß er die Reaktion von PCl_5 auf das Menthastearopten richtig auslegt: $C_{10}H_{20}O + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_{10}H_{19}Cl$.

Fassen wir die Kenntnisse, die man am Ende der vorliegenden Periode, im Jahre 1857, über das Pfefferminzölstearopten hat, zusammen, so kennt man außer seiner Gewinnung seine wahre Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$. Von physikalischen Eigenschaften werden Schmelzpunkt und Siedepunkt angegeben, wenn auch ersterer wegen der anhaftenden öligen Bestandteile zu niedrig ausfällt; jedoch finden sich keine Notizen über die optische Aktivität. Von den chemischen Reaktionen ist die wichtigste jene mit PCl_5, wobei $C_{10}H_{19}Cl$ entsteht und die Darstellung des Menthens mit Hilfe von P_2O_5, eine Benennung, die von WALTER herrührt. Über die Konstitution war man sich vollkommen im unklaren, wenn auch die GERHARDTsche Auffassung bereits den richtigen Weg anbahnte.

In der nächsten Periode, 1857—1872, berichtet alsdann GORUP-BESANEZ (A. **119** [1861], 245) zunächst über ein „festes Menthaöl" aus Japan; er ermittelte den Sdp. 213°, den Smp. zwischen 30—40° und hielt diesen Körper für identisch mit dem „Menthencamphor", welcher nach seinen Angaben bei 34° schmilzt und bei 213° siedet.

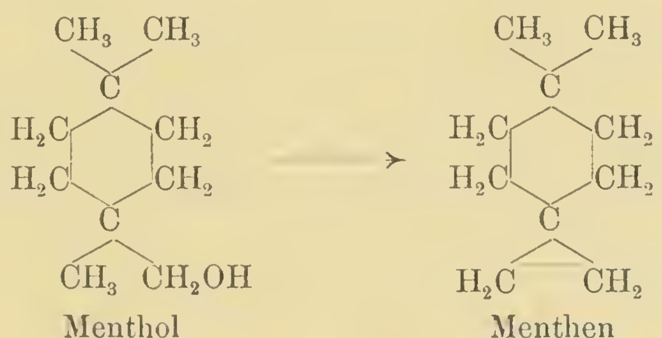
Wichtig für die Konstitutionserforschung des Menthols sind die Arbeiten OPPENHEIMS (C. r. **53**, 379; A. **120** [1861], 350). Nach der damaligen Auffassung war Kampfer der Aldehyd des Borneols. OPPENHEIM suchte die Natur des Menthakampfers durch ähnliche Beziehungen festzustellen. Zunächst gibt er physikalische Daten: Smp. 36°, Sdp. 210°, $[\alpha] = -59,6°$. Mit Eisessig erhält er das Acetat, ferner gewinnt er das Butyrat, das Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ durch Einwirkung von Salzsäure bei 100°. OPPENHEIM sagt: „Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, daß der Menthakampfer ein einatomiger Alkohol aus der Reihe des Akrylalkohols ist. Die Kampfolsäure scheint die diesem Alkohol entsprechende Säure zu sein."

„Zwischen dem Menthol und dem Menthen bestehen dieselben Beziehungen wie zwischen dem Äthylalkohol und Äthylen."

Wegen der Analogie mit dem Borneol usw. schlägt O. den Namen „Menthol" vor. — In einer zweiten Abhandlung (C. r. **57**, 360; A. **130** [1864], 176) berichtet OPPENHEIM über das Brommenthyl $C_{10}H_{19}Br$ und Jodmenthyl $C_{10}H_{19}J$, ferner über die Einwirkung von Natrium auf Chlormenthyl, wobei er $C_{10}H_{20}$ in Händen gehabt zu haben scheint. O. betont die Analogie, welche das Menthol „mit den Pseudoalkoholen zeigt, deren Existenz für die gewöhnliche Reihe WURTZ dargetan hat. Solange es indessen nicht erwiesen ist, daß ein gleicher Parallelismus auch für die Reihe des Allylalkohols existiert, darf man das Menthol nicht als ein Hydrat betrachten. Es ist auch wahrscheinlich, daß für diesen Körper die große Zahl der Kohlenstoffatome die Analogien mit den wahren Alkoholen maskiert". Hieraus geht hervor, daß man das Menthol ev. in die Allylalkoholreihe versetzte; man erkennt, daß das Zusammenstellen des Menthols und der Kampfolsäure — das erste ein Sechsring, das zweite ein Fünfring — mit der aliphatischen Allylalkoholreihe für die damalige Zeit ganz natürlich war, da man ja noch nicht ringförmige Verbindungen annahm.

Die Arbeiten SCHWANERTS (A. **128** [1863], 113) verwirren mehr, als sie Klarheit schaffen.

Kurz berichtet HLASIWETZ alsdann im Jahre 1870 (B. **3**, 539ff.) über seine Ansichten „über die Konstitution der Verbindungen aus der Kampfergruppe", wobei er diesen Namen etwas weiter faßt und auch das Menthol mit hineinzieht; gleichzeitig nimmt er für die ganzen Kampferformeln gesättigte Systeme an und formuliert den Übergang vom Menthol in das Menthen folgendermaßen:



Ferner teilt DES CLOIZEAUX (B. **3**, 622) mit, daß der rhomboedrische Menthenkampfer in Lösung Drehungsvermögen besitzt, in Kristallen aber nicht.

Der Stand unserer Kenntnisse über die Eigenschaften des Menthols am Ende dieser Periode im Jahre 1872 ist also der, daß man gegenüber dem Jahre 1857 seine optische Aktivität festgestellt, daß man ferner als Derivate das Bromid, Jodid und Ester dargestellt hat. Ferner ist man sich im Laufe dieser Periode klar geworden über die Alkoholnatur des Menthols, namentlich infolge der Darstellungsmöglichkeit der Menthylhalogenide und der organischen Menthylester; dagegen waren sämtliche Ver-

suche, die dem Kampfer, den man teilweise immer noch als Aldehyd ansah, entsprechende Verbindung durch Oxydation zu gewinnen, fehlgeschlagen. Da nun WÜRTZ einen neuen Alkohol, den Pseudoamylalkohol (A. **148**, 132) gewonnen hatte, der bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure lieferte, so schied man in den sechziger Jahren alle primären Alkohole, die in normaler Weise Aldehyd und Säure lieferten, von jenen, die diese Reaktion nicht gaben, also von sekundären und tertiären, und trennte diese beiden Klassen als Pseudoalkohole ab (vgl. auch BUTLEROW, Org. Chemie, **1868**, 217). Da nun das Menthol keinen Aldehyd usw. lieferte, so hatte OPPENHEIM ihn ganz richtig als Pseudoalkohol bezeichnet. Während aber z. B. OPPENHEIM und BUTLEROW das Menthol zu den Pseudoalkoholen der Allylreihe rechnen, stellt HLASIWETZ ihn unter die primären Alkohole, aber unter die vollkommen gesättigten. Wir erkennen in der Auffassung von HLASIWETZ so recht den Einfluß der Benzoltheorie KEKULÉs: eine ganze Anzahl von Kampfern hatte Cymol geliefert, also nahm man keinen Anstand auch in ihnen einen Sechsring, und zwar für den Kampfer einen ungesättigten oder gesättigten, anzunehmen. HLASIWETZ gab also die richtige Auffassung des Menthols als Pseudoalkohol auf, änderte aber die ungesättigte Formel, die man bis dahin angenommen hatte, in eine gesättigte um, wobei er ihm aber nicht den Cymoltypus zugrunde legte, sondern ein tetramethyliertes, hydriertes Benzol.

In der nächsten Periode, 1872—1887, führten BECKETT und WRIGHT (Soc. **1876**, I, 1; J. **1876**, 397) das Menthol in Menthen mittels Chlorzink über, letzteres mittels Brom in Cymol nach der Gleichung $C_{10}H_{18} + 4\,Br = C_{10}H_{14} + 4\,HBr$, indem sie Menthen mit einer Auflösung von Brom in Bromkalium behandelten und darauf das erhaltene Bromadditionsprodukt destillierten. Wir wissen heute, daß diese Auffassung nicht richtig sein kann, daß sich vielmehr zunächst an $C_{10}H_{18}$ zwei Atome Br addieren, daß alsdann H durch Br substituiert wird, wobei $C_{10}H_{17}Br_3$ entsteht, welches schließlich $C_{10}H_{14}$ liefert. Obwohl diese Bildung des Tribromids unter Anwendung stark saurer Reagentien geschah, so legte man in der Folgezeit bei der Konstitutionsbestimmung großes Gewicht auf diese Überführung des Menthols in Cymol, welches B. u. W. als Methyl-n-propylbenzol bezeichneten.

Im Jahre 1879 schreibt BALLO „Zur Konstitution der Kampferverbindungen" (B. **12**, 1597): „Dieser Ansicht gemäß wäre das Borneol ein sekundärer, und das Menthol ein primärer Alkohol":



Einen sehr wichtigen Fortschritt für die Erkenntnis der Natur des Menthols bringen die Arbeiten von MORIYA (B. **14**, 1110; Soc. **1881**, I, 77) und von ATKINSON und YOSHIDA (B. **15**, Ref. 944; Soc. **41** [1882], 49).

MORIYA oxydiert Menthol mit Chromsäure und erhält dabei eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$. Sdp. 204—205°; dieser Körper ist nach seiner Ansicht

auch wahrscheinlich bereits im Pfefferminzöl enthalten. Ferner berichtet M. über die Oxydation des Menthols mit rauchender Salpetersäure, wobei er eine Säure $(C_5H_8O_4)_2H_2O$ vom Smp. 97,4° erhält, die aber verschieden sein soll von der normalen Brenzweinsäure; dasselbe Oxydationsprodukt erhielt er durch Oxydation des Menthens, das er aus dem Menthol mittels Chlorzink gewann. Oxydierte M. mit rauchender Salpetersäure nur kurze Zeit Menthol, so entstand ein Öl, dessen Reduktionsprodukt die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}NH_2$ aufwies. Brom bildet aus in Eisessig oder Chloroform gelöstem Menthol den Körper $C_{10}H_{19}Br$.

Atkinson und Yoshida (Soc. **41**, 50) geben den Smp. für Menthol zu 42,2° und den Sdp. zu 212° an; auch sie gewannen durch Oxydation mittels Bichromatmischung bei 135° den Körper $C_{10}H_{18}O$, den sie Menthon nennen, und welcher bei 206,3° siedet, $[\alpha]_j = +21,16°$, $d_0 = 0,9126$, $d_{10} = 0,9048$, $d_{100} = 0,8355$ besitzt; M. R. = 75,3. A. und Y. bringen auch die Brechungsexponenten verschiedener Mentholderivate. Über Menthen vgl. diese Verbindung Bd. II, S. 11.

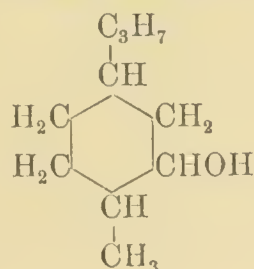
Naegeli (B. **16**, 499) läßt NH_2OH auf Menthol einwirken und konstatiert nochmals, daß es kein Keton oder Aldehyd ist.

Die Arbeiten von Arth (C. r. **94**, 872 und J. **1881**, 328 und **1882**, 393; C. r. **97**, 323 und J. **1883**, 597; C. r. **98**, 576 und Bl. II, **41**, 332 und B. **17** [1884], Ref. 210; A. ch. VI, **7**, 433 und B. **19**, Ref. 436 und J. **1886**, 1668; C. r. **107** [1888], 107 und B. **21**, Ref. 645) beschäftigen sich einmal mit dem Menthylchlorid, vor allem, ob es identisch sei mit dem Menthenhydrochlorid, ferner mit dem Mentholurethan und der Gewinnung anderer Ester, schließlich mit der Aboxydation des Menthols mittels Kaliumpermanganats, wobei von ihm Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ und eine Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ erhalten werden: die Konstitution dieser beiden Säuren wird von A. jedoch nicht aufgeklärt, nur gibt er an, daß letztere von der n-Propyl-Bernsteinsäure verschieden sei. Arth wollte das Menthol weder zu den primären, noch sekundären oder tertiären Alkoholen rechnen, sondern zu einer besonderen Klasse.

Leuckart (B. **20**, 114) berichtet über das Phenylisocyanat als Reagens auf Alkohole und stellt das Phenylurethan des Menthols dar.

Menschutkin (A. ch. V, **23**, 14) nimmt Bestimmungen über die Geschwindigkeit der Veresterung des Menthols vor, welche darauf hindeuten, daß ein sekundärer Alkohol vorliegt.

Vom Jahre 1887 ab erfolgen die Publikationen Beckmanns und seiner Schüler über das Menthol und dessen Derivate. Zunächst bringt Mehrländer (Diss. Leipzig **1887**), „Beiträge zur Kenntnis des Menthols", in der er als Konstitutionsformel für das Menthol die folgende:



angibt.

Fassen wir den Stand der Kenntnisse von dem Menthol am Schluß der Periode im Jahre 1887 zusammen, so ist als wesentlichster Fortschritt die Oxydation des Menthols zum Menthon anzusehen, ferner die weitere Bestätigung seiner Natur als Alkohol durch Darstellung der Urethane und anderer Ester; durch die Aboxydation des Menthols mit $KMnO_4$ wurden zwar von Arth Säuren erhalten, jedoch deren Konstitution nicht aufgeklärt, im Gegenteil durch nicht richtige Interpretierung der letzteren nahm man eben erwähnte Formel von Mehrländer an. Diese Konstitutionsformel glaubte man für das Menthol in Anspruch nehmen zu müssen, weil sich Menthol in Cymol überführen läßt, alsdann weil nach den Versuchen von Menschutkin ein sekundärer Alkohol vorliegt und schließlich, weil man die Arthsche Pimelinsäure für n-Propyl-Bernsteinsäure hielt.

Da, wie wir heute wissen, auch aliphatische Kampferarten Cymol liefern, so stand im Jahre 1887 die Konstitution des Menthols als cyklisches Molekül durchaus nicht fest.

Aus der nächsten Periode ist zunächst die Arbeit von Brühl (B. **21** [1888], 457) zu erwähnen; B. stellte die cyklische Natur des Menthols außer allen Zweifel durch verschiedene Bestimmungen der Molekularrefraktion des Menthols und seiner Abkömmlinge. Auch Brühl ist der Ansicht, daß dem Menthol obige Konstitution zukomme.

Beckmann (A. **250** [1889], 352) gewinnt verschiedene Menthole aus Menthon; auch er entscheidet sich für die Mehrländersche Formel. Vgl. ferner Beckmann, Verhandl. d. Naturf. Vers., Wiesbaden **1887**; C. **1887**, 1375 und 1462, woselbst er über die Reduktion des Menthons zum Menthol berichtet und wobei er ersteres aus dem Gemenge durch Überführung in das Oxim und Ausziehen mit Schwefelsäure usw. entfernt.

Berkenheim (C. **1890**, I, 429) reduziert Menthylchlorid zu Menthan usw.

Im Jahre 1891 (A. **262**, 1) berichten Beckmann und Pleissner über das Pulegon, welch letzteres sie in Menthol überführen usw. a. a. O., S. 37 halten sie die Formel Mehrländers mit der Hydroxylgruppe in Stellung 2 aufrecht.

Brühl (B. **24** [1891], 3374) untersucht den Menthyläthyläther; B. **24**, 3702 erfolgen weitere Mitteilungen hierüber, S. 3704, Anm. sagt Brühl: „die Orthostellung des Sauerstoffs zum Methyl ist noch nicht entschieden.“ Hauptsächlich wird durch diese Untersuchungen Brühls die gesättigte, also cyklische Natur des Menthols bestätigt, und indem er gleichzeitig das Menthol mittels $CuSO_4$ in Cymol überführt, macht er es von neuem wahrscheinlich, daß das Menthol ein Cymolabkömmling ist. — Durch die Ähnlichkeit der Mentholreaktionen mit vielen Kampferreaktionen ließ man sich verleiten, die Alkoholgruppe neben der Methylgruppe anzunehmen.

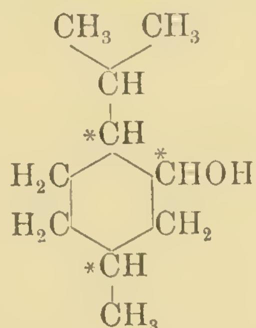
Aus dem Jahre 1892 (B. **25**, 686) stammen die Untersuchungen Berkenheims über das Menthol, der sich namentlich mit dem Chlorid des Menthols und den daraus dargestellten Kohlenwasserstoffen beschäftigt.

In demselben Jahre werden ausführliche physikalische Daten von LONG (Journ. of the Analyt. Chemistry (Amer.) **14**, 149; C. **1892**, II, 525) gebracht.

Schließlich erfolgt im Jahre 1892 (B. **25**, 3513) die Konstitutionsaufklärung, als SEMMLER durch Aboxydation des Pulegons die β-Methyladipinsäure erhielt. S. stellte infolgedessen auch für das Menthon die heute als richtig angenommene Formel auf, aus welcher sich jene des Menthols von selbst ergab; hinzukam, daß durch Reduktion des Pulegons glatt Menthol erhalten worden war. Da im Jahre 1891 WIDMAN die Konstitution des Cymols als p-Methyl-Isopropylbenzol endgültig festgelegt hatte, so war nunmehr durch die Versuche SEMMLERS die Konstitution des Menthols als p-Menthan-ol(3) eindeutig bewiesen. Mit der Aufklärung der Konstitution des Pulegons und Menthons waren die ersten cyklischen Kampferarten in ihrer Konstitution erschlossen worden. Durch die verschiedensten Versuche, auch Synthesen, ist in der Folgezeit die nunmehr angenommene Konstitution bestätigt worden. Alle diese Arbeiten werden gelegentlich der Besprechung der Derivate Erwähnung finden.

Nachdem die Konstitution des Menthols außer allen Zweifel gesetzt war, konnte man das Molekül, unter Zugrundelegung dieser Konstitution weiter in bezug auf seine Derivate studieren und die physikalischen Eigenschaften bestimmen. Schon früh hatte man wahrgenommen, daß der Schmelzpunkt des Menthols etwas wechselte, d. h. man konnte das gewöhnliche l-Menthol vom Smp. ca. 43° häufig erst nach mehrmaligem Umkristallisieren erhalten. Diese Erscheinung konnte in fremden Beimengungen ihren Grund haben oder auch in der Anwesenheit isomerer Menthole. Vorzüglich BECKMANN (J. pr. II, **55**, 14; Physik. Zeitschr. **48** [1903], 780) beschäftigte sich mit diesen isomeren Mentholen, von denen er acht als theoretisch möglich ansieht; vgl. auch GÖCKEL (Dissert. Leipzig). Besondere Erwähnung mögen noch die Arbeiten von BECKMANN und MEHRLÄNDER (A. **289**, 367), BAEYER und MANASSE (B. **27**, 1912), MANASSE und RUPE (B. **27**, 1818), JÜNGER und KLAGES (B. **29** [1896], 314) finden, welche sämtlich die von SEMMLER angenommene Formel bestätigen.

Zur Synthese des Menthols ist zu erwähnen, daß p-Menthan-ol(3) von der Formel:



drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, während das dazugehörige Keton Menthon deren nur zwei aufweist. Theoretisch möglich sind hiernach acht optisch aktive Menthole, dagegen nur vier optisch aktive Menthone; nimmt man die razemischen Gemische hinzu, so erhöht sich natürlich bei beiden Molekülen die Anzahl der möglichen Isomeren.

Bisher sind nun bei den Mentholen, weder aus ätherischen Ölen, noch auf präparativem Wege sämtliche isomeren Verbindungen erhalten worden. Besonders BECKMANN (a. a. O.) hat sich mit den Fragen der Isomerie beschäftigt. In der Natur kommt in den Pfefferminzölen fast ausschließlich ein l-Menthol vom Smp. 43° vor, welches sich durch Oxydation mit Chromsäuremischung zu l-Menthon oxydieren läßt, das seinerseits durch konz. Schwefelsäure in d-Menthon übergeführt werden kann, während verdünnte Säuren und Basen ein Gemenge von d- und l-Menthon ergeben; gleiche Gemische entstehen auch aus d-Menthon. Durch Reduktion entsteht aus den isomeren Menthonen das natürliche l-Menthol stets in größter Menge; eine vollständige Trennung der isomeren Menthole ist bisher nicht gelungen. Früher (J. pr. II, **55** [1897], 19 u. 30) hatte BECKMANN aus dem stark linksdrehenden Mentholgemisch, welches bei der Reduktion von l- und d-Menthon entsteht, das l-Menthol vom Smp. 43°, außerdem ein Isomenthol vom Smp. 79—81°, $[\alpha]_D = +2°$ abgeschieden. In neuerer Zeit (Pharm. Ztg. **48** [1903], 780; Ch. Z. **27** [1903], 953) gelangte BECKMANN durch Reduktion der Menthonoxime zu isomeren Aminen und von diesen mittels salpetriger Säure unter anderem zu einem neuen d-Menthol. Auch glückte es BECKMANN aus den Mentholgemischen, wie sie durch Reduktion der Menthone gewonnen werden, d-Menthol als leichter lösliche Benzoylverbindung abzutrennen. Auf die weiteren durch Reduktion des Menthons entstehenden Menthole wird beim Menthon näher eingegangen werden.

Einen Beitrag zur Kenntnis der verschiedenen Menthole bringen HALLER und MARTINE (C. r. **140** [1905], 1298; Franz. Pat. 350393; Chem. Z. **30**, 158), indem sie Pulegomenthole darstellen. Das Pulegon lassen sie, und zwar 10—12 g in der Stunde, im Verein mit Wasserstoff eine mit Nickel beschickte Röhre passieren bei einer Temperatur von 150—160°, so daß also das als Katalysator dienende Nickel möglichst lange auf das Pulegon einwirkt. H. und M. erhalten hierbei 1. Menthol vom Smp. 43—44°, $[\alpha]_D = -46°40'$, die Phtalestersäure hat den Smp. 125°; dieses Menthol ist identisch mit dem natürlich vorkommenden Menthol; 2. α-Pulegomenthol vom Smp. 84—85°, $[\alpha]_D = +30°$, riecht weniger erfrischend als gewöhnliches Menthol, der Smp. der Phtalestersäure liegt bei 104—105°; 3. β-Pulegomenthol, sirupöses Öl vom Sdp. 212—212,5°, kristallisiert selbst beim Abkühlen nicht, $\alpha_D = +2°36'$, der Smp. der Phtalestersäure liegt bei 137—138°.

Ferner sei hier der Menthole gedacht, welche KONDAKOW und BACHTSCHIEW (J. pr. II, **63**, 56) gewonnen haben. In dem ätherischen Öl der Buccoblätter findet sich ein Menthon $C_{10}H_{18}O$, das durch Reduktion mittels Natriums und siedenden Holzgeistes in ein Menthol $C_{10}H_{20}O$ übergeführt wird; es bildet Blätter von Mentholgeruch, $d_{32/32} = 0,9006$, Smp. 38,5—39°, $n_{D_{32}} = 1,45869$, $[\alpha]_D = +32°37'$, gibt mit P_2O_5 ein linksdrehendes Menthen; das Benzoat schmilzt bei 82°. Ferner erhalten K. und B. ein inaktives Menthol $C_{10}H_{20}O$, indem sie Diosphenol durch Natrium und siedenden Alkohol reduzieren; dickes, nach Menthol riechendes Öl, $d_{20/20} = 0,9052$, $Sdp._{12} = 98—100°$, $Sdp._{763} = 215—216°$, $n_D =$

1,464456; es erstarrt bei -10^0 glasig und liefert ein inaktives Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$. — Über eine neuere Arbeit KONDAKOWS vgl. J. pr. II, **72** [1905], 185 „Über stereoisomere Menthole".

Die Synthese des Menthols geht in allen Fällen bisher über das Menthon oder Pulegon bzw. Isopulegon (vgl. diese). Das Menthon ist vom Menthen oder ebenfalls vom Pulegon aus darzustellen. Durch Reduktion des Menthons bzw. Pulegons kommt man alsdann zu den einzelnen Mentholen; oder man kann von den Oximen aus durch Reduktion zu den Menthylaminen kommen und diese mit salpetriger Säure in die Menthole umsetzen. KISHNER (Ж. **27**, 477) beobachtete für dieses Menthol: Sdp. 208—211°, $d_{15/15} = 0{,}8970$, $[\alpha]_D = -26{,}91^0$, das Acetat siedete bei 223—227°, $d_{20/20} = 0{,}9222$, $[\alpha]_D = -41{,}91^0$ (tertiäres Menthol?). Das Menthon selbst ist in letzter Zeit von HALLER und MARTINE (C. r. **138** [1904], 1139) synthetisch dargestellt worden, indem sie das β-Methylcyklohexanon mit Natriumamid in die Natriumverbindung dieses Ketons überführten und durch Einwirkung auf letztere mittels Isopropyljodid das Menthon synthetisierten, welches folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. 207—209°, $d_{17} = 0{,}9008—0{,}9017$, $[\alpha]_D = +8^0 52'$ bis $+12^0 56'$, Smp. des Oxims 59—60°, Smp. des Semicarbazons 183—184° (über eine weitere Synthese des Menthons aus Methylhexanon vgl. KÖTZ und HESSE, A. **342**, 306). Durch Reduktion ward daraus ein Menthol vom Smp. 42—43° erhalten usw. Das 1,3-Methylcyklohexanon kann seinerseits durch Oxydation des Methylcyklohexanols gewonnen werden, welches SABATIER und SENDERENS (C. r. **137** [1903], 1025) aus dem m-Kresol durch Reduktion mittels Wasserstoff bei Gegenwart von metallischem Nickel darstellten.

Nach derselben Reduktionsmethode konnte BRUNEL (C. r. **137** [1903], 1268 und C. r. **140** [1905], 252) aus Thymol das α-Thymomenthol präparativ erhalten; als beste Reaktionstemperatur erwies sich diejenige von 160°. Das α-Thymomenthol bildet eine sirupöse Flüssigkeit von starkem Minzgeruch, $d_0 = 0{,}913$, erstarrt in der Kälte kristallinisch, schmilzt alsdann zwischen -5^0 und 0°, siedet bei 215°, liefert mit wasserabspaltenden Mitteln Thymomenthen, Sdp. 167—168°, $d_0 = 0{,}823$; der saure Bernsteinsäureester schmilzt bei 80°, der saure Phtalsäureester bei 120°; durch Verseifung dieser Ester erhält man das β-Thymomenthol, das lange Nadeln vom Smp. 28° und Sdp. 217° bildet. Sowohl das α-, als auch β-Thymomenthol liefern bei der Oxydation das gleiche Thymomenthon $C_{10}H_{18}O$ (BRUNEL, C. r. **140** [1905], 792; Bl. III, **33** [1905], 569). Letzteres Keton siedet bei 212°, wird bei -10^0 nicht fest, hat $d_0 = 0{,}911$; es verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit; das Semicarbazon schmilzt bei 159°, das Oxim bei 80°; letzteres gibt bei der Reduktion ein Amin vom Sdp. 208°, dessen Pikrat, wie das des aktiven Menthylamins, bei 168—169° schmilzt. Durch Reduktion des Thymomenthons entsteht β-Thymomenthol vom Smp. 28°.

Aus der Synthese aller dieser Menthole ist zu erkennen, daß sie chemisch die gleiche Konstitution besitzen, daß sich die Unterschiede, die sich namentlich in den Schmelzpunkten, den Polarisationen usw. sowohl

der Menthole selbst, als auch ihrer Derivate äußern, durch physikalische Isomerie hervorgerufen werden, sofern die erhaltenen Menthole nicht Gemische sind. Auch bei diesen sämtlichen Mentholen zeigt es sich, daß gewisse stereoisomere Formen, also bestimmte Lagerung der Atome im Raume, am stabilsten zu sein scheinen, und zwar dürfte es im vorliegenden Falle das in der Natur vorkommende aktive, linksdrehende Menthol vom Smp. 43° sein; deshalb beziehen sich die folgenden Angaben physikalischen und chemischen Inhalts, wenn nicht etwas anderes besonders hervorgehoben wird, auf dieses Menthol.

Physik. Eig. des Menthols. Vielfach sind physikalische Daten bereits in den vorhergehenden Mitteilungen gebracht worden, so daß diese berücksichtigt werden müssen.

Dumas (A. **6** [1833], 152) gibt den Smp. zu 25° C. an.

Blanchet und Sell (A. **6** [1833], 293): Smp. 27°, Sdp. 208°.

Walter (A. **28** [1838], 312) führt eine Dampfdichtebestimmung aus: Smp. 34°, Sdp. 213,5°.

Dumas (Handb. d. Chem., Bd. **VII** [1846], 259): Smp. 34°, $Sdp._{760}$ = 213,5°.

Gerhardt (Grh., Bd. **IV** [1856], 357): Smp. 25°, Sdp. 208°, Dampfdichte 5,82.

Gorup-Besanez (A. **119** [1861], 245) für japanisches Menthol: Sdp. 213°, Smp. zwischen 30—40°, identisch mit dem gewöhnlichen Menthacamphor, welcher bei 34° schmilzt und bei 213° siedet.

Oppenheim (A. **120** [1861], 350): Smp. 36°, Sdp. 210°, $[\alpha]_D = 59{,}6°$.

des Cloizeaux (B. **3** [1870], 622): rhomboëdrische Kristalle, besitzen in Lösung Drehungsvermögen, in Kristallen nicht.

Gladstone (Chem. N. **24** [1871], 283): d_{20} = 0,9394—0,9515 (?), Sdp. 225 (?), Zirkularpolarisation −103° bis −114°.

Beckett und Wright (J. **1876**, 504): Smp. 42°, Sdp. 212°.

Moriya (Chem. N. **42** [1880], 268; Soc. **39**, 77): für japanisches Menthol: $[\alpha]_D = -59{,}3°$, $d_{15} = 0{,}89$, Smp. 35—37°, Sdp. 210—212°.

Atkinson und Yoshida (Chem. N. **44** [1881], 283; Soc. **41**, 50): Smp. 42,2°, erstarrt wieder bei 40,3°, Sdp. 212° (kor.).

Arth (A. ch. VI, **7**, 438): Smp. 42°, $Sdp._{736}$ = 211,5°; für eine 10%ige alkoholische Lösung $[\alpha]_D = -50{,}1°$ und für eine 5%ige $[\alpha]_{D_{20}} = -49{,}4°$.

Kanonnikow (J. pr. II, **31**, 348): Molekularbrechungsvermögen = 79,37 (ber. 78,8). K. (Ж. **13**, 278; **15** [1883], 366) findet M. R. des Menthols (bei 20°) für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge zu 77,6 (ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 77,1) und kleiner als für das isomere Allyldipropylcarbinol, so daß die Kohlenstoffatome des Menthols untereinander einfach gebunden sein müssen.

Louguinine (A. ch. V, **23**, 387): Verbrennungswärme (für 1 Mol. in g) 1509, 1 Kal.

Brunner (B. **27** [1894], 2106) bestimmt die Schmelzwärme.

Menschutkin (Ж. **13**, 569), Dobrochotow (Ж. **27**, 342) beschäftigen

sich mit der Geschwindigkeit der Esterbildung, ferner Panoff (C. **1903**, I, 1128).

Long (C. **1892**, II, 525): Smp. 42,3°, Sdp.$_{742}$ = 212,5°, $d_{20/4}$ = 0,890 für festes, $d_{44,6/4}$ = 0,8814 für geschmolzenes Menthol, $[\alpha]_{D_{46}} = -49{,}86^0$ für geschmolzenes Menthol.

Power und Kleber (Pharm. Rundsch. N. Y. **12** [1894], 162; Ar. **232**, [1894], 647 und 653): Sdp.$_{758}$ = 215,5°, $[\alpha]_{D_{31}} = -43^0\,45'$ in überschmolzenem Zustande.

Beckmann (A. **250** [1889], 327; J. pr. II, **55** [1897], 15): Smp. 43°, $[\alpha]_D = -49{,}3^0$ (in 20 %iger alkohol. Lösung), $-50{,}7^0$ (in 10 %iger alkohol. Lösung).

Brühl (B. **21** [1888], 457): $n_{c_{43}} = 1{,}4479$.

Schaum (A. **308**, 39): Menthol existiert in drei kristallisierten Modifikationen, ist monotrop-trimorph, indem die unbeständigste Form außerordentlich schwach doppelbrechende Sphärokristalle bildet, die zweite Modifikation bedeutend stärker doppelbrechende Sphärokristalle, die dritte hingegen radialfaserige Aggregate oder auch breite Nadeln mit starker Doppelbrechung; letztere stellt die gewöhnliche Form des Menthols dar.

Bogojawlensky (Ph. Ch. **27**, 587) berichtet über die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Heydweiller (Wied. A. **64**, 728) und Hulett (Ph. Ch. **28**, 667) bringen Daten über die Änderung des Schmelzpunktes durch Druck.

W. Biltz (Ph. Ch. **27**, 539) stellt fest, daß das kryoskopische Verhalten des Menthols dasjenige eines sekundären Alkohols ist.

Perkin (Soc. **81**, 309) berichtet über die magnetische Rotation; $d_{40/40} = 0{,}8909$, $[\alpha]_{D_{47}} = 49{,}88^0$.

Patterson und Taylor (Soc. **87** [1905], 33) finden für Menthol: $d_{100} = 0{,}8389$, $[M]_{D_{100}} = -77{,}24^0$, $d_{35,2} = 0{,}884$, $[M]_{D_{35,2}} = -77{,}58^0$.

Das Menthol ist in Wasser wenig löslich, sehr l. in Alkohol, Äther, CS_2, Ligroin, Eisessig und konz. Salzsäure.

Alle diese Angaben beziehen sich auf Menthol, welches im Pfefferminzöl vorkommt und, wie erwähnt, gewöhnlich in farblosen, dem hexagonalen System angehörenden Nadeln oder Säulen kristallisiert; dieses Menthol ist eines von den acht möglichen physikalischen Isomeren, die sämtlich darzustellen jedoch bis jetzt noch nicht möglich gewesen ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich auch in der Natur noch das eine oder andere dieser Menthole findet. Bei der künstlichen Darstellung der Menthole hat es sich, wie bereits angedeutet wurde, herausgestellt, daß in den meisten Fällen vorwiegend das in der Natur vorkommende stark linksdrehende Menthol gebildet wird. Die physikalischen Eigenschaften der durch Reduktion der künstlichen und natürlichen Menthone gewonnenen Menthole, ferner der durch Reduktion des Pulegons gewonnenen Menthole, schließlich jener der durch Behandlung der Amine mit salpetriger Säure resultierenden Menthole sind bereits oben angegeben, bzw. werden bei den einzelnen Aminen usw. Erwähnung finden.

Physiol. Eig. des Menthols. Das Menthol zeichnet sich durch einen starken Pfefferminzgeruch aus und besitzt kühlenden Geschmack. Innerlich eingegeben erscheint das Menthol im Harn als Mentholglucuronsäure $C_{16}H_{28}O_7 + 1^1/_2 H_2O$ vom Smp. 87—88°, welche bei der Behandlung mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure wieder Menthol liefert (Fromm, Clemens, Z. f. physiol. Chem. **34**, 385).

Chem. Eig. des Menthols. Das Menthol, p-Menthan-ol(3), ist chemisch natürlich in allen seinen acht möglichen optischen Isomeren identisch; wir können wohl annehmen, daß im großen und ganzen die chemischen Reaktionen aller dieser Isomeren gleich sind. Jedoch sind zweifellos auch Unterschiede vorhanden, namentlich in bezug auf den schnelleren oder langsameren Verlauf einzelner Reaktionen; so dürfte z. B. bei der Wasserabspaltung ein Unterschied zwischen den einzelnen Mentholen existieren, ob die Hydroxylgruppe an derselben Seite des Ringes mit dem an das tertiäre C-Atom gebundenen H-Atom liegt oder nicht; auch dürfte hierbei unter Umständen aus diesem Grunde bald das Δ^3-Menthen überwiegen, bald ein anderes. — Die meisten chemischen Reaktionen sind mit dem in der Natur vorkommenden l-Menthol ausgeführt worden; sollte ein anderes Menthol vorgelegen haben, so wird dies besonders betont werden.

Der Verlauf der chemischen Reaktionen des Menthols ist bedingt durch seine Alkoholnatur und durch die übrige Konstitution des Moleküls, in erster Linie durch seine cyklische, alsdann durch seine gesättigte Natur eines p-Methyl-Isopropylhexahydrobenzol-Abkömmlings. Beim Erhitzen für sich erleidet das Menthol erst bei höherer Temperatur Zersetzung.

Reduktionsversuche müßten das Menthol zunächst in das Menthan $C_{10}H_{20}$ überführen. Da das Menthol ein sekundärer Alkohol ist, findet die Reduktion mit Natrium und Alkohol nicht statt, dagegen hat man versucht in saurer Lösung mit Jodwasserstoffsäure das Menthol in das Menthan, jedoch auch nur mit wenig Erfolg, überzuführen. Atkinson und Yoshida (Soc. **41**, 50) kochten 3 Teile Menthol mit 5 Teilen Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}7$) und behandelten das Produkt mit Natron, wobei sie ein Terpen $C_{10}H_{16}$, dem kleine Mengen $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{20}$ beigemengt sind, erhalten haben wollen. Das Terpen siedete bei 168,6° (kor.), $d_{0/4} = 0{,}8254$, $[\alpha]_j = +5{,}2°$. Hierzu ist zu bemerken, daß das Volumgewicht für ein Terpen außerordentlich niedrig ist, da ein olefinisches Terpen ausgeschlossen sein dürfte; wir müssen demnach annehmen, daß namentlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit wenig $C_{10}H_{20}$ vorliegt, so daß die Jodwasserstoffsäure im wesentlichen Wasser abgespalten hat und Menthen entstanden ist. — Nach Berkenheim (B. **25**, 688; C. **1893**, I, 982) entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 200° aus dem Menthol Menthan $C_{10}H_{20}$ (Menthonaphten). — Dieses Menthan ist am bequemsten auf andere Weise zu gewinnen, z. B. durch Reduktion des zuerst gebildeten Menthyljodids oder -chlorids mit konz. HJ in der Bombe oder durch Reduktion des sekundären Chlorids mit Natrium und Alkohol. Berthelot (Bl. II, **11** [1869], 102) läßt (vgl. vorher Oppenheim, A. **130**, 178) Jodwasserstoffsäure usw. auf Menthol bei 250° einwirken; er gewinnt

1. eine kleine Menge C_5H_{12}, Sdp. 30—40°, 2. Decylen $C_{10}H_{22}$, Sdp. 155—160°, 3. zu 75 % Menthan $C_{10}H_{20}$, Sdp. ca. 170°, sehr beständig gegen alle Reagentien usw.

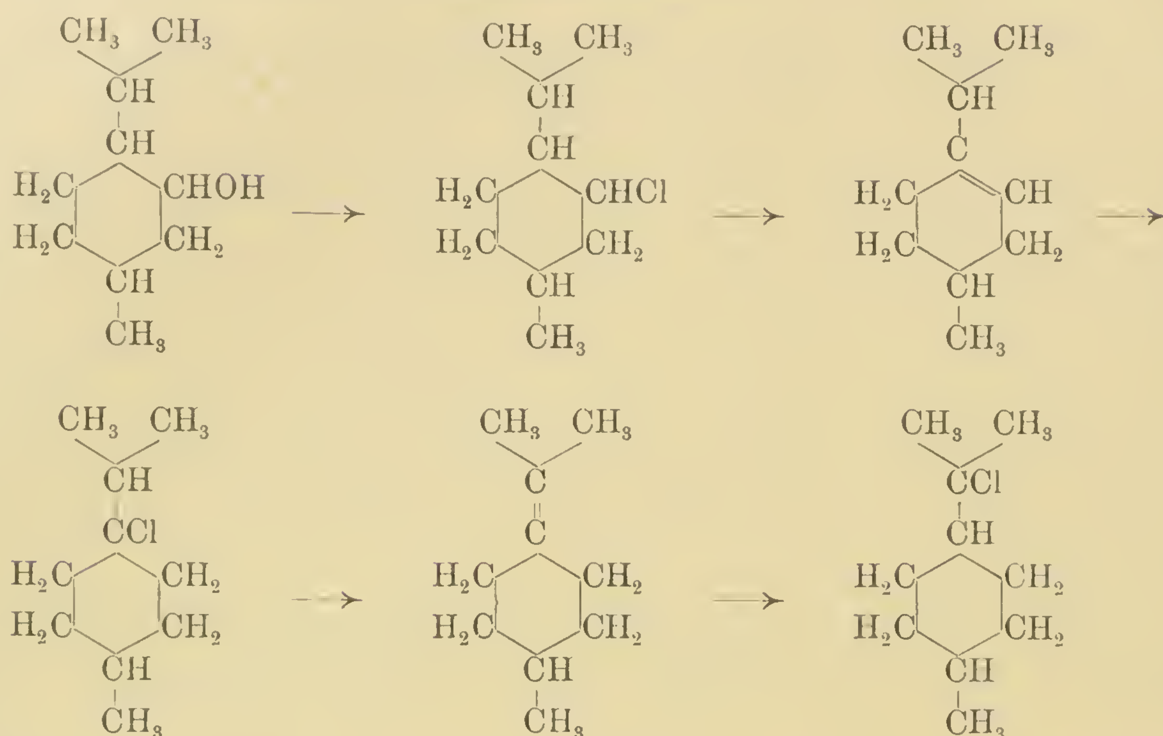
Das Menthan $C_{10}H_{20}$, nach BERKENHEIM dargestellt, siedet von 169—170,5°, $d_{15/15}$ = 0,796; auffallend erscheint mir an diesem Menthan der hohe Siedepunkt, sowie das hohe Volumgewicht. — KIRSCHFELDT (J. pr. II, **60**, 257) läßt bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure auf Menthol bei 200° einwirken und erhält Menthan: Sdp. 167—169°. — TOLOTSCHKO (B. **27**, 1638) erhielt Menthan, als er nach dem Verfahren von WALTER (A. **32**, 288) und BECKMANN (A. **250**, 143 und 358) Menthol mit Schwefelsäure behandelte, oder wie JÜNGER und KLAGES (B. **29**, 314) durch Reduktion des Menthylchlorids mit Natrium und Alkohol. — KISHNER (J. pr. II, **52** [1895], 424) gewinnt das Menthan aus dem Menthylhydrazon und Salzsäure unter Luftzutritt: Sdp. 155—169°; es entsteht hierbei auch Menthon.

KONOWALOFF (Ж. **36** [1904], 237; C. **1904**, I, 1516) reduziert Menthylbromid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung und gewinnt Menthan: Sdp. 169,5—170°, $d_{20/0}$ = 0,7929, $n_{D_{21}}$ = 1,43757; es läßt sich nitrieren, wobei das Nitro(8)-p-Menthan erhalten wurde: Sdp. 135—137°, $d_{22/0}$ = 0,8971, $n_{D_{22}}$ = 1,46241, liefert mit Zinn und Salzsäure Amino(8)-p-Menthan: Sdp. 199—200°, $d_{20/0}$ = 0,8451. — Vgl. ferner SABATIER und SENDERENS (C. **1901**, II, 202), welche mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zu Menthan reduzieren. — ROSIN (Chem. Ztg. **19** [1895], 1186) erhielt aus Jodmenthan durch Reduktion mit Zn und HCl Menthan und dieses erwies sich als identisch mit dem Kohlenwasserstoff von BERKENHEIM und demjenigen aus Terpinhydrat + HJ von SSCHTSCHUKAREW. — PERKIN und PICKLES reduzieren 8 Brom-p-menthan und erhalten dabei p-Menthan (Soc. **87** [1905], 651). —

Freie Halogene ließ man frühzeitig auf Menthol einwirken (vgl. DUMAS, BLANCHET und SELL, a. a. O., ferner WALTER, A. **32**, 293). DUMAS (Handb. d. Chemie, B. **VII**, 260) sagt: „Durch die Einwirkung des Chlors auf das feste Pfefferminzöl entstehen unkristallisierbare Produkte, wovon das eine flüssig, das andere zähe ist.“ — Auch Brom ließ OPPENHEIM (A. **130**, 177) mit Menthol reagieren; er glaubt $C_{10}H_{14}Br_6$ und bei der Einwirkung auf Chlormenthyl $C_{10}H_{14}Br_5Cl$, moschusartig riechende Kristalle, erhalten zu haben. Vgl. ferner BECKETT und WRIGHT (J. **1876**, 397 und 504), welche durch Einwirkung von Brom Tetrabromdekan und aus diesem Cymol erhalten haben.

Die Halogenwasserstoffsäuren wirken auf das Menthol wie auf jeden anderen Alkohol: bei genügend hoher Temperatur wird zunächst die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt, alsdann wird unter Umständen Halogenwasserstoff abgespalten und nunmehr kann von neuem Anlagerung von Halogenwasserstoff vor sich gehen, wobei das Halogen an das andere Kohlenstoffatom treten kann. Diese Halogenwasserstoffabspaltung und -anlagerung kann sich verschiedentlich wiederholen, so daß schließlich das Halogenatom an ein ganz anderes Kohlenstoffatom gebunden ist als

ursprünglich die Hydroxylgruppe. Bei der Einwirkung von Salzsäure können wir z. B. folgende Umlagerungen haben:



Besonders Kondakow hat diese Umlagerungsfähigkeit und das Bestreben, tertiäre Chloride zu bilden, studiert (B. **28**, 1619; J. pr. II, **60**, 257). Die Gefahr der Isomerisation besteht sowohl bei der Salzsäure, als auch Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure und nimmt bei höherer Temperatur zu. Da nun die Alkohole mit PCl_5 usw. im großen und ganzen dieselben Derivate geben wie mit den Halogenwasserstoffsäuren, so soll die Einwirkung der Phosphorhalogenide ebenfalls an dieser Stelle abgehandelt werden. — Um zu dem Chlorid, Bromid usw. eines Alkohols zu gelangen, stehen uns demnach drei Wege offen, indem wir entweder den Alkohol z. B. mit PCl_5, mit wäßriger konz. Salzsäure, oder eine zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoff am besten mit freiem HCl behandeln. Jedoch muß betont werden, daß in allen diesen Fällen sehr selten ganz reine Produkte gewonnen werden, so daß man gezwungen ist, die einzelnen Chloride zu trennen. Zuweilen sind die sekundären Chloride fest; die Isomerisation des sekundären Chlorids in das tertiäre dürfte sich am besten vermeiden lassen, wenn man PCl_5 mit Petroläther überschichtet und den in Petroläther gelösten Alkohol unter guter Kühlung zufließen läßt; nach vollendeter Reaktion trennt man den Petroläther und das gebildete $POCl_3$ bei gutem Vakuum ab und reinigt das Chlorid durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke.

Walter (A. **32**, 292) läßt Menthol und PCl_5 miteinander reagieren; das von ihm erhaltene Chlorid siedete bei 204° und war durch konz. alkohol. Kalilauge nicht zersetzbar; danach scheint Walter im wesentlichen sekundäres Chlorid in Händen gehabt zu haben, oder $C_{10}H_{17}Cl$ (vgl. Berkenheim, B. **25**, 688). — Oppenheim (A. **120**, 351) stellt Menthylchlorid dar durch Behandlung von Menthol mit Salzsäure bei 100°; das Einwirkungsprodukt zersetzt sich beim Sieden. Vgl. auch Oppenheim

(A. **130**, 177), der durch Einwirkung von Brom auf das Chlorid die Verbindung $C_{10}H_{14}Br_5Cl$ gewonnen haben will. Oppenheim dürfte im wesentlichen tertiäres Chlorid in Händen gehabt haben. — Es sei an dieser Stelle vorausgeschickt, daß wir bei der Salzsäureabspaltung aus dem tertiären Chlor(4)-p-Menthan hauptsächlich das Δ^3-p-Menthen zurückgewinnen werden, daneben aber auch $\Delta^{4(8)}$-p-Menthen erhalten; aus diesem Menthen könnte nun Chlor(8)-p-Menthan gebildet werden, aber der Anteil dieses Chlorids an der Zusammensetzung des tertiären Menthylchlorids dürfte doch immerhin nur gering sein, da die semicyklisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich schwerer zu bilden scheinen als die ringungesättigten. Unter dem Ausdruck tertiäres Menthylchlorid werden wir daher im folgenden das Chlor(4)-p-Menthan verstehen.

Schon frühzeitig zweifelte man daran, ob einmal das durch Behandlung von Menthol mit PCl_5 bzw. konz. Salzsäure gewonnene Menthylchlorid und das durch Anlagerung von HCl an Menthen erhaltene Menthenchlorhydrat identisch sind. Atkinson und Yoshida (Soc. **41**, 54) und Arth (A. ch. VI, **7**, 476) erhitzen Menthen mit rauchender Salzsäure; sie erhalten ein gelbes Öl, nicht destillierbar, gibt beim Kochen mit Wasser sämtliche Salzsäure ab, mit Silberacetat entsteht daraus kein Menthylacetat. Arth (B. **16**, Ref. 2523 und B. **19**, Ref. 437) erklärt die auf verschiedenem Wege gewonnenen Menthylchloride für identisch; es gelang ihm jedoch nicht Menthylderivate aus dem Chlorid zu erhalten.

Berkenheim (B. **25** [1892], 686) stellt Menthylchlorid aus Menthol und PCl_5 dar; durch Fraktionieren des Rohprodukts enthält er aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209—210,5° siedenden Fraktion und 15 g vom Sdp. 167—169°. Das erstere ist Menthylchlorid und siedet schließlich von 209,5—210,5°, ist inaktiv und hat $d_{15/15} = 0{,}947$; die andere Fraktion ist Menthen. Auch versuchte Berkenheim durch Einwirkung von Chlor auf $C_{10}H_{20}$ ein Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ zu erhalten (vgl. Originalarbeit). Durch Einwirkung von essigsaurem Kalium auf das Menthylchlorid aus dem Menthol gewann B. Menthen: $d_{20} = 0{,}816$, $n_D = 1{,}45359$, $\alpha_D = -56°$ (200 mm-Rohr), trotzdem das verarbeitete Menthylchlorid inaktiv war. Als B. jedoch das von essigsaurem Kalium unangegriffen gebliebene Chlorid untersuchte, fand er $\alpha_D = -62°$, woraus er schließt, daß rechts- und linksdrehendes Menthylchlorid vorhanden war. Aus diesem d-Chlorid gewann B. alsdann ein Menthen mit $\alpha_D = +28°$ (50 mm).

Tolotschko (B. **27** [1894], 1639) findet im Gegensatz zu Berkenheim, daß bei der Darstellung des Menthylchlorids kein Menthen gebildet wird, sondern daß das Rohmenthylchlorid vollständig unter 30 mm Druck bei 108—110° überdestilliert.

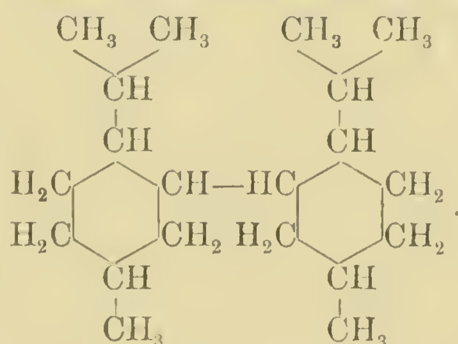
Kondakow (B. **28** [1895], 1618) stellte ebenfalls aus Menthol und PCl_5 Menthylchlorid dar: $Sdp._{13} = 87{,}5—90°$, $d_{23} = 0{,}941$. Das hieraus dargestellte Menthomenthen siedete bei 167,5—168,5°. Letzteres wurde 6 Stunden hindurch mit bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° erhitzt: das Menthenhydrochlorid siedete unter 13 mm Druck bei 87,5—90°, $d_{23} = 0{,}944$. K. ist der Meinung,

daß das Menthylchlorid mit dem Menthenhydrochlorid identisch sei und spricht beide für tertiäre Chloride an. — Vgl. ferner TOLOTSCHKO (B. **27**, 1636), welcher ebenfalls wie KONDAKOW nachwies, daß die Umwandlung von Chlormenthyl mit Anilin sehr unvollkommen ist.

SLAWINSKY (Ж. **28**, 902; Bl. III, **17**, 722; Ж. **29**, 118; C. **1897**, I, 1058) zeigte, daß auch bei Anwendung von alkoholischem Kali die Umsetzung mit Menthylchlorid keine glatte ist; SL. erhielt ein rückständiges Chlormenthyl, welches stärker drehte, also analog den Resultaten BERKENHEIMS. und ist der Ansicht, daß bei der Einwirkung von PCl_5 auf Menthol mindestens zwei Chloride entstehen, von denen das eine von alkoholischem Kali leichter, das andere schwerer oder gar nicht angegriffen wird.

KONDAKOW und LUTSCHININ (J. pr. II, **60**, 257) geben an, daß die Einwirkungsprodukte von PCl_5, PBr_5, HCl und HBr auf Menthol identisch sind, und zwar meinen sie, daß diese tertiäre Halogenide sind.

KURSANOW (Ж. **33**, 289; C. **1901**, II, 346) sucht ebenfalls die Frage zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von PCl_5 auf Menthol mehrere Isomere entstehen. Er konstatiert, daß die optische Aktivität je nach der Einwirkungsdauer von PCl_5 verschieden ist. Durch Einwirkung von Natrium auf das Chlorid (ätherische Lösung) vom Sdp. 210—211° und $[\alpha]_D = -30°$ entsteht neben Menthen und Menthan Dimenthyl $C_{20}H_{38}$, $Sdp._{30} = 195—197°$; dieses besteht aus einem kristallinischen Dimenthyl, Smp. 105,5—106° und $Sdp._{21} = 185—186°$, $[\alpha]_D = -51° 18'$, und aus einem flüssigen Dimenthyl. Dieselben Dimenthyle werden erhalten, wenn man vom Menthyljodid, aus Menthol und HJ dargestellt, oder vom Menthylchlorid, aus Menthol und HCl gewonnen, ausgeht. Das flüssige Dimenthyl zeigt: $[\alpha]_D = -28° 1'$, $d_{20/0} = 0.8911$. Das Rohmenthylchlorid zerlegt K. auch durch Anilin: das beständige Menthylchlorid zeigt $Sdp._{738} = 213,5—214,5°$, $d_{20/0} = 0,9411$, $[\alpha]_D = -50° 56'$, es liefert beim Kochen mit Natrium nur ein kristallinisches Dimenthyl, muß also sekundär sein, so daß dem Dimenthyl folgende Konstitution zukommt:



Aus den tertiären Menthylchloriden erhielt K. keine Dimenthyle, so daß auch das flüssige Dimenthyl ein Stereoisomeres des festen Dimenthyls sein muß. Äthylmenthan $C_{10}H_{19} \cdot C_2H_5$ wurde aus reinem, gegen alkoholisches Kali beständigem l-Menthylchlorid durch Einwirkung von Zinkäthyl usw. gewonnen: Sdp. 207—208°, $d_{20/0} = 0,8146$, $[\alpha]_D = -12° 15'$, das erste bekannte, optisch aktive Naphten.

JÜNGER und KLAGES (B. **29**, 317) geben für Hexahydrochlorcymol an: $Sdp._{35} = 110°$, $n_D = 1,46603$.

Aus allen diesen Untersuchungen über das Menthylchlorid, sei es, daß es aus Menthol und PCl_5 oder Salzsäure dargestellt wurde, oder sei es, daß es sich um das Menthenhydrochlorid handelt, geht hervor, daß die sekundären Menthylchloride, die demnach das Chlor an der Stelle der Hydroxylgruppe haben, zu unterscheiden sind von den chemisch verschiedenen tertiären Menthylchloriden, die ihrerseits verschieden sein können, je nachdem Cl an C_4 oder C_8 gebunden ist. Die sekundären Chloride sind demnach unter sich nicht chemisch, sondern physikalisch isomer. Bei der Behandlung des Menthols mit PCl_5 bzw. Salzsäure dürften primär nur sekundäre Chloride entstehen, die sich unter den oben angegebenen Bedingungen in die tertiären Chloride invertieren können, und zwar scheint diese Invertierung einmal von der Länge der Reaktionsdauer, sowie von der Temperatur abhängig zu sein, so daß bei niedriger Temperatur und schneller Beendigung der Reaktion zweifellos hauptsächlich sekundäres Chlorid resultiert, während im entgegengesetzten Falle dem Reaktionsgemisch mehr oder weniger tertiäre Chloride beigemengt sind. Dagegen dürften sich bei der Einwirkung von HCl auf Menthen fast ausschließlich tertiäre Chloride bilden. Das sekundäre Chlorid kann man von den tertiären dadurch unterscheiden, daß letztere sehr viel leichter Salzsäure abspalten. Von dem sekundären Chlorid gibt es nun genau so viele optisch aktive Strukturisomere, wie es Menthole gibt, also acht; es erscheint mir jedoch nicht wahrscheinlich, daß alle diese Formen bei der Behandlung des Menthols mit PCl_5 entstehen. Hauptsächlich scheinen sich dabei zwei sekundäre Chloride zu bilden, die wohl entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, denn das Rohmenthylchlorid ist optisch inaktiv, liefert jedoch bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ein optisch aktives Menthen, während stark linksdrehendes Menthylchlorid übrig bleibt. Da alle tertiären Menthylchloride optisch inaktiv sein müssen. so muß das Rohmenthylchlorid gleich stark rechts- und linksdrehendes sekundäres Menthylchlorid enthalten, von denen das eine leichter HCl abspaltet als das andere.

Diese Erscheinung können wir uns, wie früher von Semmler bereits hervorgehoben wurde (B. **34** [1901], 708), dadurch erklären, daß sich das Chloratom mit dem abzuspaltenden, an das tertiäre C-Atom gebundenen H-Atom an derselben Ringseite befindet oder nicht; im ersteren Falle dürfte die HCl-Abspaltung leichter vor sich gehen als im zweiten, die optisch verschiedenen Modifikationen müssen sich demnach hierin ganz verschieden verhalten. Bei der Behandlung des Menthols mit PCl_5 scheinen von beiden sekundären Menthylchloriden gleich viel gebildet zu werden. Geht man von anderen sekundären Mentholen aus, so liegen die Verhältnisse vielleicht ähnlich, man bekommt ebenfalls ein Gemenge sekundärer Chloride, die diesen Mentholen entsprechen. Jedoch liegen weitere Versuche über die Existenz aller dieser chemisch identischen, physikalisch isomeren sekundären Menthylchloride nicht vor. — Auf die tertiären Chloride wird bei der Besprechung der zugehörigen tertiären Menthole näher eingegangen werden.

Menthylbromide $C_{10}H_{19}Br$. Was vorhin über die Menthylchloride gesagt wurde, gilt mut. mut. auch von den Menthylbromiden. OPPENHEIM (A. **130**, 176) ließ Bromphosphor auf Menthol einwirken und erhielt $C_{10}H_{19}Br$ als farblose Flüssigkeit; durch Einwirkung von Brom auf letztere Verbindung gewann O. zwei Körper, von denen der eine $C_{10}H_{14}Br_6$ kleine Prismen bildet. — MORIYA (B. **14**, Ref. 1110) gewinnt Menthylbromid durch Einwirkung von Brom in Eisessig- oder Chloroformlösung auf Menthol: das Produkt läßt sich nicht unzersetzt destillieren. — KONDAKOW (B. **28**, 1620) ist der Ansicht, daß die aus Menthol und Menthen gewonnenen Bromide identisch sind. K. behandelt Menthen mit bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure und erhält $C_{10}H_{19}Br$ von folgenden Eigenschaften: Sdp.$_{13}$ = 100—103^0, d_{23} = 1,155. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Menthol erhielt K. ein Produkt $C_{10}H_{19}Br$ vom Sdp.$_{13}$ = 103^0, d_{23} = 1,158. Schließlich gewinnt K. durch Behandlung von Menthol mit PBr_5 ein Bromid, Sdp.$_{13}$ = 100—103^0, d_{23} = 1,166; auch Menthenhydrobromid nach v. BAEYER mit bei 0^0 hergestelltem Eisessigbromwasserstoff wurde gewonnen: Sdp.$_{13}$ = 100—103^0, d_{23} = 1,161. KONDAKOW ist der Ansicht, daß die Identität aller dieser Bromide dadurch bedingt werde, daß Isomerisation stattfinde (WYSCHNEGRADSKY, A. **190**, 338 und KONDAKOW, Ж. **19**, 300). — Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob wirklich dieses Bromid in allen Fällen tertiäres Bromid ist, oder ob nicht doch vielfach dem rohen Menthylbromid, welches aus Menthol gewonnen wurde, sekundäres Bromid beigemengt ist; dagegen dürfte das aus dem Menthen dargestellte zweifellos tertiäres Bromid sein.

KONDAKOW und SCHINDELMEISER (J. pr. II, **67** [1903], 193) geben für das Menthylbromid aus Menthol und Phosphorpentabromid an: Sdp.$_{13}$ = 100—103^0, d_{20} = 1,163^0, $[\alpha]_{D_{20}} = -9{,}68^0$, $n_{D_{20}} = 1{,}48602$; ein bei Abkühlung dargestelltes Bromid zeigte: Sdp.$_{13}$ = 103—105^0, d_{20} = 1,159, $[\alpha]_{D_{20}} = +18{,}33^0$, $n_{D_{20}} = 1{,}48602$; aus diesem Bromid wurde mit alkoholischer Kalilauge ein Menthen dargestellt: Sdp.$_{758}$ = 166—168^0, d_{20} = 0,815, $[\alpha]_{D_{20}} = -80{,}22^0$, $n_{D_{20}} = 1{,}45369$. Es blieb ein Bromid zurück, welches hauptsächlich folgende Eigenschaften aufwies: Sdp.$_{15}$ = 103—106^0, d_{20} = 1,140, $[\alpha]_{D_{20}} = 42{.}54^0$, $n_{D_{20}} = 1{,}48496$. Alsdann gewinnen K. und S. das Bromid aus tertiärem Menthol; sie finden dafür Sdp.$_{11}$ = 98—99^0, d_{20} = 1,165, $n_{D_{20}} = 1{,}48718$. Durch Behandlung dieses tertiären Bromids mit alkoholischer Kalilauge wurde ein Menthen erhalten vom Sdp. 169—176^0 usw. Auch stellten K. und S. das Menthylbromid aus Menthol dar, indem sie letzteres mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei $+5^0$ drei Monate hindurch stehen ließen; auch bei der Behandlung dieses Bromids mit alkoholischer Kalilauge blieb ein Teil unangegriffen.

Auch ZELINSKY (B. **35** [1902], 4415) beschäftigt sich mit dem Menthylbromid, das er aus Menthol und PBr_5 gewann; er zerlegte das Rohbromid in drei Fraktionen, hauptsächlich siedete es unter 14 mm bei 101—103^0 und hatte $\alpha_D = -0^0\,17'$. „Die Aktivität des Menthylbromids zeigt: 1. daß es hauptsächlich aus sekundärem Bromid besteht, und 2. daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol gleichzeitig Rechts- und

Linksmenthylbromid entstehen." Z. gewinnt aus dem Menthylbromid die Menthancarbonsäure $C_{10}H_{19}COOH$, Sdp.$_{21}$ = 167°, Smp. 65°, die ziemlich stark linksdrehend ist.

Kishner (J. pr. II, **52** [1895], 426) läßt Hydroxylamin auf l-Dibrommenthylamin einwirken und erhält dabei unter anderem Brommenthyl nach folgender Gleichung: $C_{10}H_{19}NBr_2 + NH_2OH = C_{10}H_{19}Br + N_2 + H_2O + HBr$; Sdp.$_{38}$ = 128—130°, $d_{20/0}$ = 1,1505.

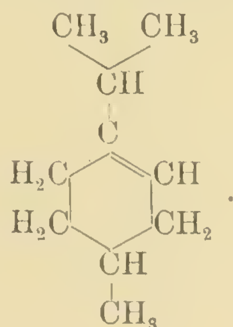
Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$. Oppenheim (A. **130** [1864], 176) stellt Menthyljodid dar, indem er in einem Mörser 3 Mol. Menthol mit 2 Mol. Jodphosphor und 2 Mol. Jod zusammenreibt; das gebildete Menthyljodid spaltet sehr leicht Jodwasserstoff ab und liefert Menthen, welches optisch aktiv ist; hieraus geht hervor, daß dieses Menthyljodid sekundäres Jodid enthalten haben muß.

Berkenheim (B. **25** [1892], 688) beschäftigt sich ebenfalls mit der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Menthol: wenn man beide Körper ca. 30 Stunden lang auf 200° erhitzt, so erhält man im wesentlichen Menthan, erwärmt man jedoch nur 15—20 Stunden lang auf 150—170°, so enthält das Produkt noch Jodid; dieses besitzt Sdp.$_{30}$ = 140—143°, $d_{15/15}$ = 1,357, enthält noch Kohlenwasserstoff.

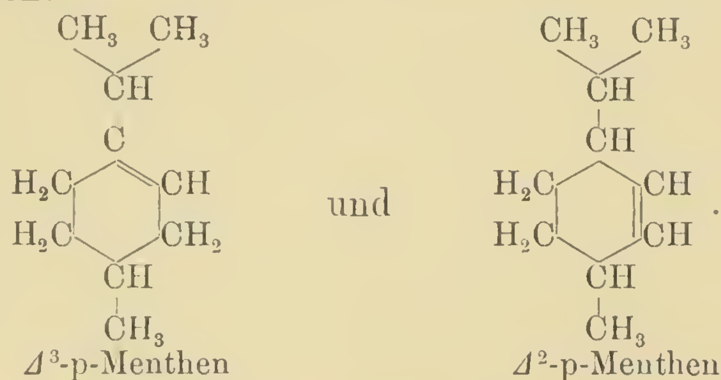
Kondakow u. Lutschinin (J. pr. II, **60**, 257) lassen Menthol mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure ca. 40 Stunden lang stehen; das Reaktionsprodukt destillierte unter 18 mm Druck vollständig zwischen 124—126° und hatte $d_{16,5}$ = 1,3155 (über ein Menthyljodid aus Terpinhydrat vgl. Bouchardat und Lafont, Bl. III, **1** [1889], 8 und Berkenheim, B. **25** [1892], 691, welches aber wahrscheinlich Jod(1)- bzw. Jod(8)-p-Menthan ist); beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entsteht aus ihm tertiäres Menthomenthol. K. und L. sind demnach der Meinung, daß sowohl aus Menthol, als auch aus Menthen dasselbe tertiäre Jod(4)-p-Menthan entstehe. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch das aus dem Menthol gewonnene Jodid sekundäres Jodid enthält; weitere Versuche müssen entscheiden, wie groß der Gehalt der rohen Halogenide an sekundären Bromiden und Jodiden ist.

Verhalten des Menthols gegen Sauerstoff, wasseranlagernde und -abspaltende Mittel, gegen Wasserstoffsuperoxyd usw.; Oxydationen.

Menthen und seine Derivate (Δ^3-p-Menthen).



Wasseranlagernde Reagentien können das Menthol nicht verändern, da es gesättigter Natur ist, wenigstens findet die Ringaufspaltung auf diese Weise außerordentlich schwer statt. Wasserabspaltende Mittel hat man dagegen frühzeitig mit Menthol reagieren lassen. Es sei vorausgeschickt, daß der hierbei entstehende Rohkohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ durchaus nicht einheitlicher Natur sein dürfte; da wir in den meisten Fällen in sauren Lösungsmitteln arbeiten, so ist die Möglichkeit einer Invertierung gegeben. Primär können aus dem sekundären Menthol folgende zwei Menthene entstehen:



Δ^3-p-Menthen Δ^2-p-Menthen

Aus diesen beiden Menthenen können sich durch weitere Isomerisation andere Menthene bilden, wie ohne weiteres klar ist. Die Erfahrung hat jedoch bisher gezeigt, daß die Invertierung nicht bedeutend sein dürfte, sondern vielmehr sind die zuerst gewonnenen beiden Menthene ziemlich stabil. Die Erfahrung hat ferner gezeigt, daß bei der Wasserabspaltung aus dem sekundären Menthol hauptsächlich das Δ^3-p-Menthen entsteht, daß also das Wasserstoffatom von dem tertiären Kohlenstoffatom hergenommen wird; eine derartig verlaufende Reaktion, d. h. eine Bevorzugung des an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs nehmen wir auch in anderen Fällen wahr. Bei der Beschreibung des Menthens im folgenden haben wir demnach immer das Δ^3-Menthen im Auge.

Walter (A. **28**, 312 und **32**, 288) läßt auf Menthol P_2O_5 oder H_2SO_4 einwirken. Analyse und Dampfdichtebestimmung des Reaktionsproduktes weisen auf $C_{10}H_{18}$ hin, Sdp. 163°, $d_{21} = 0{,}851$; es werden Oxydationsversuche (Säure $C_5H_9O_{4,5}$) usw. angegeben, Chlor lieferte die Verbindung $C_{10}H_{13}Cl_5$.

Oppenheim (A. **120**, 351 und A. **130**, 176) sieht in dem Verhältnis vom Menthen zum Menthol in richtiger Weise jenes vom Äthylen zum Äthylalkohol. O. stellt das Menthen auch dar aus dem Menthyljodid und Ammoniak bzw. Schwefelalkalien, ferner aus Menthylchlorid und Alkalien oder Zinkäthyl oder Menthylat usw. Es wird die wichtige Beobachtung gemacht, daß hierbei rechtsdrehendes Menthen entsteht, während das aus Menthol und P_2O_5 bzw. $ZnCl_2$ gebildete inaktiv erscheint.

Beckett und Wright (J. **1876**, 397 und 504) erhalten Menthen sowohl aus festem, als auch aus flüssigem Menthol: Sdp. 164,5—165,5°; mit Brom wollen sie daraus das ölige Tetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$ erhalten haben, aus dem sie schließlich Cymol gewinnen.

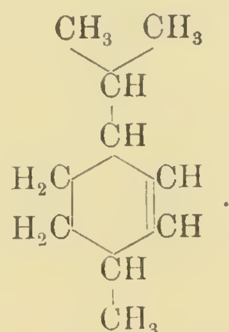
Hlasiwetz (B. **3** [1870], 544) sieht in dem Menthen ein vollkommen gesättigtes Molekül (Konstitution s. oben S. 17), indem er einen Sechsring,

dessen eines Kohlenstoffatom mit einem Dreiring verkuppelt ist, annimmt. Über ein Dimenthen $C_{20}H_{36}$ berichtet MONTGOLFIER (Bl. 31 [1879], 530), welches aus Menthol und konz. H_2SO_4 entstehen soll: Sdp. 320°, $d = 0{,}894$, inaktiv usw.

MORIYA (Soc. 39, 79; B. 14, Ref. 1110) erhält ebenfalls Menthen und gewinnt daraus durch Oxydation mit HNO_3 dieselbe Säure $(C_5H_8O_4)_2H_2O$, welche auch Menthol liefert.

ATKINSON und YOSHIDA (B. 15, 944) finden für Menthen: Sdp. 167,4°, $\alpha_j = +13{,}25°$, $d_{10} = 0{,}8145$, M. R. = 74,045 usw. Vgl. ferner ARTH (A. ch. VI, 7, 492; B. 16, 2523): $[\alpha]_D = +17$ bis $+20°$.

BRÜHL (B. 21 [1888], 459) bezeichnet den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ als Hydromenthen und schlägt folgende Formel für ihn vor:



Durch nochmalige Bestimmung der Molekularrefraktion wird festgestellt, daß das Menthen zweifellos nur eine doppelte Bindung enthält und monomolekular einfach ungesättigt ist.

Nach BECKMANN (A. 250, 358) bildet sich Menthen leicht aus Menthol und konz. H_2SO_4 (vgl. dagegen WAGNER, B. 27, 1637).

BERKENHEIM (C. 1890, I, 429) konstatiert, daß Menthen nur zwei Atome Brom aufnimmt (vgl. auch BERKENHEIM, B. 25, 687); er findet, daß schon bei der Darstellung des Menthylchlorids aus Menthol und PCl_5 als Nebenprodukt Menthen entsteht; auch kann Menthen erhalten werden (vgl. dagegen TOLOTSCHKO [B. 27, 1639], welcher kein Menthen erhält; es kommt sichtlich auf die Reaktionstemperatur an), wenn man Menthylchlorid mit Kaliumacetat in Eisessig erhitzt.

BRÜHL (B. 25, 143) kommt auf die Darstellung des Menthens zurück: $Sdp._{768,6} = 167{,}1°$, M. R. = 45,61, ber. für $C_{10}H_{18}|^{=} = 45{,}34$; durch Behandlung mit $CuSO_4$ entsteht Cymol.

ANDRES und ANDREEF (B. 25, 609) geben an, daß der Vorlauf des russischen Pfefferminzöls ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ enthält (vgl. Bd. II, S. 12).

Inzwischen war von SEMMLER (B. 25, 3519) nachgewiesen worden, daß das Menthol p-Menthan-ol(3) ist; demnach konnte Menthen die doppelte Bindung zwischen C_3 und C_4 haben.

v. BAEYER (B. 26 [1893], 825) nimmt an, daß die Konstitution des Menthens jene des Δ^3-p-Menthans sei.

WAGNER (B. 27 [1894], 1636) berichtet über das Menthomenthen, das er aus dem Menthylchlorid durch längeres Erhitzen mit Anilin gewinnt: Sdp. 167—168°, $[\alpha]_D = +24{,}5°$, $d_{0/0} = 0{,}8277$; alsdann folgen An-

gaben über die Oxydation des Menthens. Nach W. ist dem Rohmenthen, welches hauptsächlich aus Δ^3-p-Menthen besteht, auch stets etwas Δ^2-p-Menthen beigemengt. Aus den Oxydationsversuchen Wagners ergibt sich, daß im Rohmenthen zweifellos Δ^3-p-Menthen vorhanden ist.

v. Baeyer (B. **26** [1893], 2267) stellte aus dem Menthen das Jodwasserstoffmenthen dar, welches sehr leicht das Menthen regeneriert; bei der Behandlung des Jodids mit Silberacetat in Eisessig unter Kühlung gewinnt v. B. zur Hälfte Menthen zurück, außerdem ein Acetat, welches verseift einen Alkohol vom Sdp.$_{20}$ = 97—101° liefert. Dieses tertiäre Menthol besitzt schwachen Pfefferminzgeruch und erstarrt in fester Kohlensäure glasartig. Über den Methyläther des tertiären Menthols vgl. v. Baeyer (B. **26** [1893], 2560); er siedet bei 210°.

Sicker und Kremers (C. **1892**, II. 479) stellen Menthen aus Menthol dar durch Erhitzen mit $KHSO_4$: $\alpha_D = +26{,}40°$, $d_{20} = 0{,}814$, Sdp. 167—168°.

Urban und Kremers (C. **1894**, II, 239) gewinnen ebenfalls Menthen mittels $KHSO_4$; sie beobachten $d_{20} = 0{,}8134$ und $\alpha_D = +31{,}83°$.

Vgl. Kondakow (B. **28**, 1620); die Daten wurden bereits oben angegeben; ebenso Masson und Reychler (B. **29**, 1843), die linksdrehendes Menthen darstellten (vgl. oben).

Konowalow (C. **1895**, I, 275) untersucht die nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders auf Menthen, und gewinnt Nitrokörper und hieraus Basen.

Stohmann (Ph. Ch. **10**, 412) findet die Molekularverbrennungswärme des Menthens = 1523,1 Kal.

Nach Labbé (Bl. III, **19**, 1010) soll das Menthen auch im Thymianöl vorhanden sein.

Nach Kishner (Ж. **27**, 473) und nach Wallach (C. **1898**, I, 570) erhält man Menthen in reichlicher Menge aus salzsaurem d-Menthylamin, in geringerer aus salzsaurem l-Menthylamin bzw. durch Destillation der aus Menthyltrimethylammoniumjodid durch feuchtes Ag_2O entstehenden Base. Wallach findet für das Menthen aus l-Menthylamin $d = 0{,}811$, $n_D = 1{,}45209$, $[\alpha]_D = 89{,}307°$ usw.

Nach Urban und Kremers (Am. **16**, 397), sowie Helbing (Am. **18**, 762) entsteht durch Erhitzen von Menthol mit wasserfreiem Kupfervitriol ebenfalls Menthen: $[\alpha]_D = +32{,}77°$.

Konowalow (Ж. **32**, 76; C. **1900**, I, 1101) gewinnt in einer Ausbeute von 90% Menthen, indem er Menthol 6—8 Stunden hindurch mit 33%iger Schwefelsäure unter beständigem Rühren auf 60—100° erhitzt.

Vgl. Richtmann (Am. **18**, 763), welcher Menthen wiederum durch Erhitzen mit $KHSO_4$ darstellt.

Slawinski (Ж. **29**, 118; C. **1897**, I, 1058) findet, daß Chinolin besser als Anilin aus dem Menthylchlorid Salzsäure abspaltet und gibt für Menthen an: Sdp.$_{754}$ = 167,5—168,5°, $d_{18} = 0{,}813$.

Tschugaeff (B. **32**, 3332) geht von dem menthylxanthogensauren Methylester aus und gewinnt durch trockne Destillation desselben Menthen

mit folgenden Eigenschaften: $d_{20/4}$ = 0,8131 oder 0,8128 oder 0,8136, $[\alpha]_D$ = +140,77° und +116,06°, also eine bedeutend höhere Polarisation, als alle früheren Forscher beobachtet haben. — Zur Charakteristik des aus l-Menthol nach der Xanthogensäuremethode dargestellten Menthens vgl. Tschugaeff (Chem. Ztg. **27** [1903], 265).

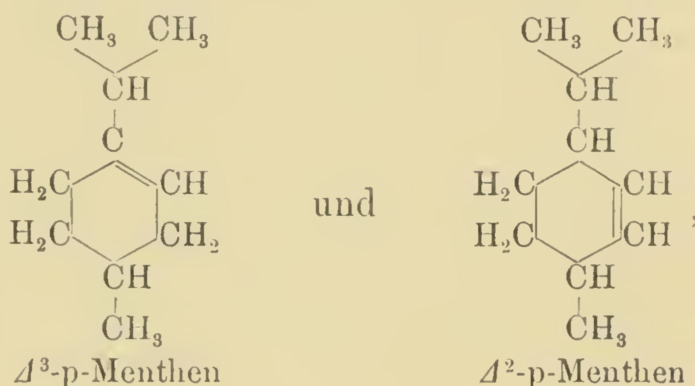
Auch aus der Dixanthogenverbindung $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS_2 \cdot CS_2 \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ gewann Tsch. ein Menthen vom Sdp. 167—168°, $[\alpha]_D$ = +111,56°. Die Nitrosylchloridverbindung aus dem ersteren Menthen schmolz bei 127°, $[\alpha]_D$ = +242,5° (in Benzol). — In einer neueren Abhandlung (Ж. **35**, 1116; C. **1904**, I, 1347) kommt Tsch. auf diese Reaktion zurück (vgl. auch B. **35**, 2470 und 2473). Tsch. stellt auf verschiedenen Wegen die Menthene aus Xanthogenderivaten dar und findet, daß sie alle identisch sind: Sdp. 167—168°, $[\alpha]_D$ = +113,28—116,74°, $d_{20/4}$ = 0,8122, $n_{D_{20}}$ = 1,45242; alle Menthene geben dasselbe Nitrosochlorid, Bromwasserstoff liefert das p-Brom(4)-menthan. Aus dem Menthen entsteht ein Nitrosochlorid, aus diesem Nitrosomenthen, welches seinerseits Menthenon liefert, das durch Reduktion wiederum in das Ausgangsmolekül Menthon zurückverwandelt werden kann. Tschugaeff ist der Meinung, daß die Menthene, die aus l-Menthol mit Hilfe der Halogenderivate gewonnen werden, größtenteils aus Δ^3-p-Menthen bestehen, das ein festes Nitrosochlorid liefert; das durch wasserabspaltende Mittel gebildete Menthen hingegen sei ev. ein Δ^4-p-Menthen (?) und dieses liefere kein festes Nitrosochlorid. Tsch. wiederholt die Arbeiten von Reychler (Bl. III, **15**, 366) und Berkenheim (B. **25**, 686): diese Forscher wollten ein linksdrehendes Menthen erhalten haben, Tsch. findet jedoch $[\alpha]_D$ = ca. + 60°, ev. habe Verwechselung des Nullpunktes mit 90° stattgefunden; durch Fraktionierung erhält er hierbei ein Menthen: $[\alpha]_D$ = + 73,87° bis + 76,88°, festes Nitrosochlorid bildend; das übrig bleibende beständige Menthylchlorid zeigt: Sdp.$_{15}$ = 94 bis 95°, $d_{20/4}$ = 0,8385 (?), $n_{D_{20}}$ = 1,46419, $[\alpha]_D$ = −51,55°. Zur weiteren Zerlegung dieses Chlorids wird Tripropylamin verwandt, wobei ein Menthen resultierte mit $[\alpha]_D$ = +55,41°. Als wasserabspaltendes Mittel verwendet Tsch. B_2O_3 bei 200°: Sdp. 167—168,5°, $d_{20/4}$ = 0,8063, $n_{D_{21}}$ = 1,45132, $[\alpha]_D$ = +5,12°, gibt kein festes Nitrosochlorid. Tsch. ist der Meinung, daß das aus l-Menthylamin von Wallach (C. **1898**, I, 570) gewonnene Menthen Δ^2-p-Menthen sei.

Zelikow (B. **37** [1904], 1374) studiert den Verlauf der Dehydratation des Menthols durch organische Säuren; er verwendet Oxal-, Bernstein-, Wein-, Citronen-, Phtal-, Terephtal- und Kampfersäure; er findet, daß wahrscheinlich saure Ester gebildet werden, welche bei Gegenwart von freier Säure bei weiterer Temperatursteigerung in Menthen usw. zerfallen. Sehr gute Resultate werden mit der Kampfersäure erhalten. Kampfersäure lieferte in einer Ausbeute von 80% der Theorie bei 280° ein Menthen: Sdp.$_{758}$ = 168—168,5°, $d_{16/4}$ = 0,8141, $n_{D_{16}}$ = 1,4532, $[\alpha]_D$ = +112,75°; es gab ein Nitrosochlorid vom Smp. 117—118° und $[\alpha]_D$ = +217,5°. Man erkennt, daß auch nach dieser Methode ein sehr hochsiedendes Menthen entsteht; weitere Einzelheiten vgl. in der Originalarbeit.

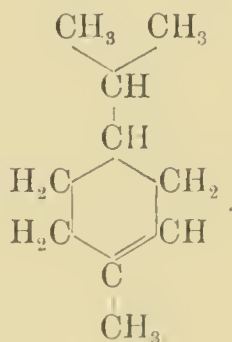
Nastjukow (Ж. 36, 881; C. 1904, II, 1042) berichtet über die Einwirkung von Formalin auf Δ^3- und Δ^4-Menthen.

Kondakow (J. pr. II, 65 [1902], 201) sucht, an die doppelte Bindung des Menthens organische Säuren bei Gegenwart von Zinkchlorid anzulagern, kommt jedoch zu dem Resultat, daß, wenn sich die Doppelbindung im Kern befindet, die Anlagerung außerordentlich schwer oder gar nicht vor sich geht im Gegensatz zum Kampfen und Fenchen, in denen semicyklische Bindungen vorhanden sind.

Aus diesen Angaben über die Darstellung des Menthens ergibt sich, daß wir es im wesentlichen mit folgenden beiden Menthenen zu tun haben:



von denen das erstere Menthen vorherrscht; ev. ist Δ^2-p-Menthen besonders in dem Menthen enthalten, welches Wallach (A. 300, 278) aus l-Menthylamin erhielt. Das Δ^4-p-Menthen, welches Tschugaeff erwähnt, ist chemisch identisch mit dem ersteren und muß auch identisch mit einem physikalisch isomeren Δ^3-p-Menthen sein. Als drittes ist das Δ^1-p-Menthen anzuführen:



Dieser Kohlenwasserstoff ist von Semmler (B. 36 [1903], 1035 und 1036) einmal durch Reduktion des Limonenmonohydrochlorids, sodann bei der Reduktion des Phellandrens erhalten worden und bei diesen Verbindungen ausführlich beschrieben. Die beiden semicyklischen Menthene, das $\Delta^{1(7)}$- und $\Delta^{4(8)}$-p-Menthen, sind bisher mit Sicherheit nicht dargestellt; es ist möglich, daß letzteres in dem Rohmenthen, welches man aus dem tertiären Menthan-ol(4) gewinnt, enthalten ist. Das $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen geben Perkin jun. und Pickles an erhalten zu haben (Soc. 87, 639): Sdp.$_{746}$ = 170—170,5°, gibt mit HBr 8-Brom-p-Menthan: Sdp.$_{14}$ = 110° usw. Das Thymomenthen (Brunel, C. r. 140, 252) dürfte im wesentlichen identisch mit dem gewöhnlichen Δ^3-p-Menthen sein. Das Cyklodihydromyrcen $C_{10}H_{18}$

(SEMMLER, B. **34**, 3128) dürfte etwas Δ^1-p-Menthen, aber besonders auch ein tetramethyliertes Tetrahydrobenzol enthalten.

Es mögen an dieser Stelle zwei m-Menthene erwähnt werden, jenes von KNOEVENAGEL (A. **297**, 173) und von v. BRAUN (A. **314**, 173).

Physik. und chem. Eig. des Menthens. In den vorhergehenden Mitteilungen wurden hauptsächlich die physikalischen Konstanten der verschiedenen Menthene angegeben, aus denen hervorgeht, daß das Δ^3-p-Menthen bei ca. 167° siedet, $d_{20/4} = 0{,}8064$ und $n_D = 1{,}448$ zeigt. Aus dem stark linksdrehenden Menthol vom Smp. 43°, wie es in ätherischen Ölen vorkommt, resultiert dieses Menthen, welches rechts dreht, und zwar schwankt die Drehung je nach der Darstellungsweise; TSCHUGAEFF erhielt nach der Xanthogenatmethode das am stärksten optisch aktive. Die übrigen Menthene sind bisher weniger rein gewonnen worden. Das Δ^2-Menthen scheint nach der WALLACHschen Methode am besten aus Menthylamin dargestellt werden zu können.

Bei der Einwirkung von Brom auf Menthen will OPPENHEIM (A. **120**. 351) $C_{10}H_{17}Br$ erhalten haben. — BECKETT und WRIGHT (J. **1876**, 397 und 504) gewinnen Tetrabromdekan $C_{10}H_{16}Br_4$, welches beim Erwärmen Cymol liefert. Vgl. hierzu BERKENHEIM (C. **1890**, I, 429; B. **25**, 695); B. findet, daß das Menthen in Bromoform glatt nur zwei Atome Brom aufnimmt, wobei $C_{10}H_{18}Br_2$ entsteht: Sdp.$_{50}$ = 167—172°, $d_{0/0} = 1{,}4453$; es liefert mit alkoholischem Kali ein Terpen, welches bei 172—174° siedet und $d_{20/20} = 0{,}8408$ zeigt. Wenn keine Umlagerung statthat, kann dies nur $\Delta^{2,4}$-p-Menthadiën sein. Auch OPPENHEIM (a. a. O.) hat aus dem Bromid $C_{10}H_{17}Br$ und Silberoxyd oder alkoholischem Kali ein Terpen erhalten.

Die Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte an das Menthen vgl. man unter Menthylchlorid, -bromid und -jodid. Mit der Darstellung des Hydrochlorids beschäftigen sich besonders ATKINSON und YOSHIDA (Soc. **41**, 54) und ARTH (A. ch. VI, **7**, 476). Wir müssen annehmen, daß bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff z. B. das tertiäre Chlor-(4)-p-Menthan gebildet wird, daß also zweifellos diese Menthen-Halogenhydrate verschieden sind von den Menthylhalogeniden, die in erster Linie sekundäre Halogenide sind und erst durch Umlagerung, die durch die Wärme beschleunigt wird, in tertiäre Verbindungen übergehen können. Letztere unterscheiden sich von den sekundären dadurch, daß sie bedeutend leichter Halogenwasserstoff abspalten; von den sekundären scheinen, wie oben erwähnt, jene verhältnismäßig leicht Halogenwasserstoff abzuspalten, bei denen das Halogen und der an $C—C_3H_7$ gebundene Wasserstoff auf derselben Seite des Ringes liegen. Die tertiären Halogenverbindungen müssen optisch inaktiv sein, während die sekundären optisch aktiv sein können. Über tertiäres Bromwasserstoffmenthen, Sdp.$_{15}$ = 110—111°, $[\alpha]_D = +2{,}84°$, $d_{20/4} = 1{,}1742$, $n_{D_{20}} = 1{,}49039$, vgl. TSCHUGAEFF (C. **1904**, I, 1347). Durch Austausch gegen Hydroxyl gehen die tertiären Halogenide z. B. mit feuchtem Silberoxyd in tertiäre Alkohole unter gleichzeitiger Bildung von Menthen über, oder es bilden sich mit Eisessig und Silberacetat die entsprechenden Ester

(v. BAEYER. B. **26**, 2270), während die sekundären Halogenide das Halogen äußerst schwer oder gar nicht auf diese Weise austauschen.

Gegen wasseranlagernde Mittel verhält sich das Menthen in der Weise, daß das tertiäre p-Menthan-ol(4) gebildet wird, jedoch ist auch hierbei die Reaktion keine glatte, so daß der Alkohol auf Umwegen dargestellt wird. MASSON und REYCHLER (Bl. III, **15**, 965; B. **29** [1896]; 1843) schmelzen Menthen mit Trichloressigsäure, erwärmen $^1/_2$ Stunde auf 70—90°, verseifen usw.; der so gewonnene Alkohol hat: Sdp.$_{22}$ = 102—105°, $n_{D_{22}}$ = 1,45979, optisch inaktiv, Anfangsgeschw. der Esterifizierung 2%, mit gewöhnlichem Menthol 12,5%.

v. BAEYER (B. **26**, 2270) gibt für tertiäres Menthol: Sdp.$_{20}$ = 97—101° an.

KONDAKOW und LUTSCHININ (J. pr. II, **60**, 259) stellen aus dem Jodid mit feuchtem Silberoxyd tertiäres Menthol her.

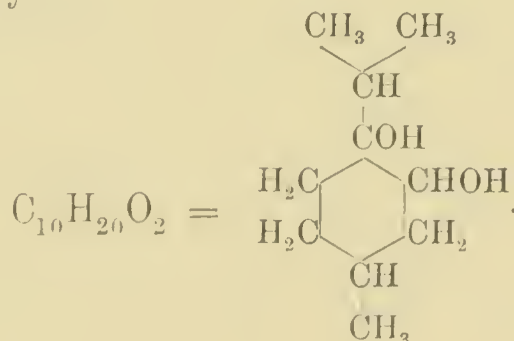
KONDAKOW und SCHINDELMEISER (J. pr. II, **67**, 193) gewinnen reines tertiäres optisch inaktives Menthol aus Menthen nach dem Verfahren von REYCHLER, indem sie das Rohprodukt der Einwirkung fraktionierten: Sdp. des Menthols 206—207°, d_{20} = 0,900, $n_{D_{20}}$ = 1,46188, M. R. = 47,58, ber. für $C_{10}H_{20}O$ = 47,53. — TSCHUGAEFF (C. **1904**, I, 1347) berichtet über das tertiäre Menthan-ol(4); er findet: Sdp.$_{20}$ = 105°, $d_{20/4}$ = 0,9023.

Das tertiäre Menthol p-Menthan-ol(4) müssen wir trennen vom p-Menthan-ol(8), welches in reinem Zustande bisher noch nicht erhalten worden ist. Diese tertiären Menthole unterscheiden sich von den sekundären dadurch, daß sie sich nicht zu Ketonen, wenigstens nicht in glatter Weise ohne Umlagerung, oxydieren lassen; durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen erhält man die tertiären Halogenide.

Oxydationsversuche des Menthens sind verschiedentlich vorgenommen worden. Zu Cymol läßt sich Menthen oxydieren entweder nach BECKETT und WRIGHT (J. **1876**, 397, 504) durch Bromierung usw. oder nach BRÜHL (B. **25**, 143) mittels $CuSO_4$. Nicht dürfte jedoch mit $KMnO_4$ diese Oxydation auszuführen sein, wie LABBÉ (Bl. III, **19**, 1010; C. **1899**, I, 295) ev. annimmt. — Die Oxydation mit Salpetersäure führte WALTER (A. **32**, 295) aus, wobei er eine Säure $C_5H_9O_{4,5}$ erhielt.

Die wichtigsten Oxydationen, welche gleichzeitig die Konstitution des Menthens als Δ^3-p-Menthen bestätigten, waren die mit Kaliumpermanganat ausgeführten.

Menthenglykol



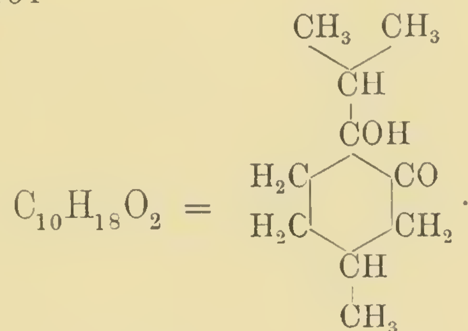
Durch Oxydation mit verd. Kaliumpermanganatlösung erhielt WAGNER (B. **27**, 1639) aus 200 g Menthen ca. 70 g neutral reagierende Produkte, welche fraktioniert destilliert wurden, wobei zwei Hauptfraktionen resultierten:

1) $Sdp._{13,5} = 104,5—105,5^0$.

2) $Sdp._{13} = 129,5—131,5^0$.

Die zweite Fraktion stellt das Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ dar, welches allmählich kristallisiert, Smp. 76,5—77°; es liefert mit Carbanil nur zähe, klebrige Massen. Das flüssige, gleich zusammengesetzte Glykol liefert mit Essigsäureanhydrid ein niedrig siedendes Monoacetat, Sdp. 160—165°, und ein Diacetat, Sdp. 165—172°; außerdem entstand bei dieser Reaktion ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches bei 179—180° siedete und ev. mit dem von BERKENHEIM (B. **25**, 688) aus Menthendibromid erhaltenen Terpen identisch ist. Bei der Dehydratisierung mit Schwefelsäure erhielt W. aus dem Glykol Menthon vom Sdp. 205—209°. — Auch TOLOTSCHKO (C. **1895**, I, 543) beschäftigt sich mit den beiden isomeren Menthenglykolen; auch er erhält ein festes und ein flüssiges Menthenglykol und sieht in beiden physikalisch isomere Formen.

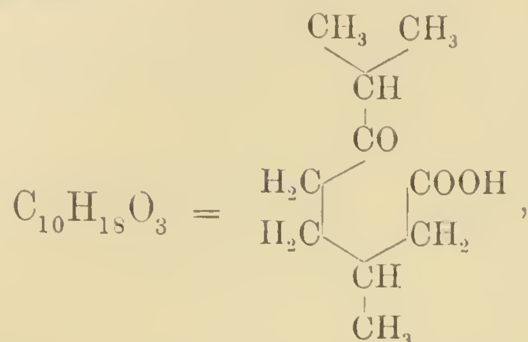
Ketoalkohol

$C_{10}H_{18}O_2$ = 

Die bei der Oxydation des Menthens mit $KMnO_4$ von WAGNER soeben erwähnte erste Fraktion vom $Sdp._{13,5} = 104,5—105,5^0$ zeigt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$, $d_{0/0} = 0,9881$. Mit Carbanil entsteht daraus ein Urethan $C_{12}H_{23}O_3N$ vom Smp. 157°, mit Hydroxylamin resultiert ein Oxim $C_{10}H_{19}O_3N$ vom Smp. 132—133°, $Sdp._{13} = 158—165^0$; nach TOLOTSCHKO (a. a. O.) zeigt der Ketoalkohol $\alpha_D = -1^0 35'$, $Sdp._{13,5} = 104,5—105,5^0$. Außer diesen indifferenten Oxydationsprodukten erhielt WAGNER saure Oxydationsprodukte, und zwar dieselben, welche auch bei der Oxydation des Menthons gewonnen werden, nämlich

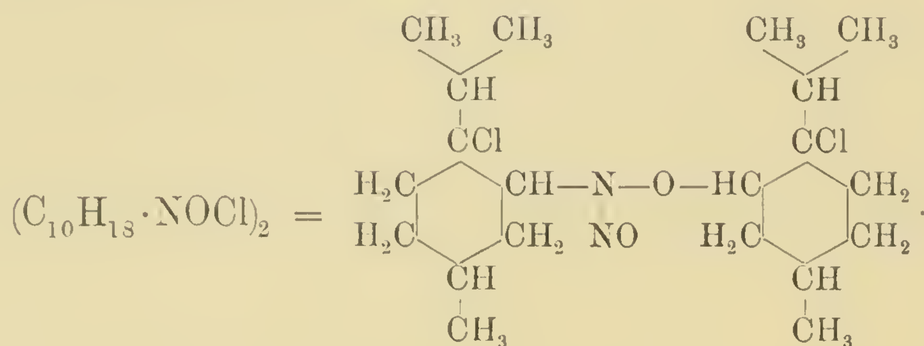
Essigsäure, β-Methyladipinsäure und γ-Isobutyryl-β-Methylvaleriansäure. Der Smp. der β-Methyladipinsäure wurde bei 93—94,5° beobachtet, jedoch wurde auch ein solcher von 84,5° gefunden, wenn der Schmelzpunkt sofort nach dem Erstarren bestimmt wurde; ARTH (C. r. **107**, 107) und MEHRLÄNDER (Diss. Leipzig, **1887**) hatten diese Säure aus Menthol bzw. Menthon gewonnen, SEMMLER (B. **25**, 3516) erhielt sie aus dem Pulegon und klärte ihre Konstitution auf.

Die Ketosäure

$C_{10}H_{18}O_3$ = 

ebenfalls vorher von ARTH erhalten, siedet nach WAGNER bei 288—290°, unter 19 mm Druck bei 182—185°.

Verbindungen des Menthens mit Stickstoffabkömmlingen. Menthen-Bisnitrosochlorid

$(C_{10}H_{18}\cdot NOCl)_2$ = 

SIEKER und KREMERS (Am. **14**. 291; C. **1892**, II, 479) gewinnen aus Menthen, das aus Menthol mit $KHSO_4$ dargestellt worden war, ein Menthennitrosochlorid vom Smp. 113°, das sich erst bei 152° zersetzt, mit Benzylamin entsteht aus ihm wahrscheinlich eine kristallinische Nitrolaminbase. — Mit N_2O_3 konnten S. und K. keine kristallinische Verbindung erhalten.

BERKENHEIM (Ж. **24**, 687; C. **1893**, I, 982) gibt den Smp. des Nitrosochlorids zu 132,5° an; das Menthen war aus Menthylchlorid mit Natriumacetat usw. gewonnen.

v. BAEYER (B. **26** [1893], 2561) findet den Smp. für das Menthennitrosochlorid zu 146°: das Menthen war aus tertiärem Menthylbromid mittels Chinolin dargestellt worden.

URBAN und KREMERS (Am. **16**, 395) gehen abermals von einem Menthen aus, das aus Menthol durch Einwirkung von $KHSO_4$ gewonnen war, und welches $\text{Sdp.}_{744} = 165°$, $d_{20} = 0{,}8134$ und $[\alpha]_D = +31{,}83°$ zeigte. Das daraus dargestellte Nitrosochlorid schmilzt bei 113° und zeigt $[\alpha]_D = +13{,}76°$.

v. BAEYER (B. **29** [1886], 3) erwähnt, daß er das Nitrosochlorid von KREMERS durch Vereinigung von Nitrosochlorid mit Menthen gewonnen habe, und daß er sein Nitrosochlorid vom Smp. 146° als Bisnitrosoverbindung ansehe, während er das Nitrosochlorid vom Smp. 113° für monomolekular und für ein Isoxim halte.

RICHTMANN und KREMERS (Am. **18**, 762; C. **1897**, I, 104) stellen aufs neue das Nitrosochlorid des Menthens dar und erhalten abermals einen um 112° liegenden Schmelzpunkt; das Drehungsvermögen des Nitroso-

chlorids schwankt jedoch stark; sie erhalten aus dem Nitrosochlorid inaktives Menthennitrolbenzylamin $C_{10}H_{18}:NOH \cdot NHCH_2C_6H_5$, Smp. 105,5—106,5°.

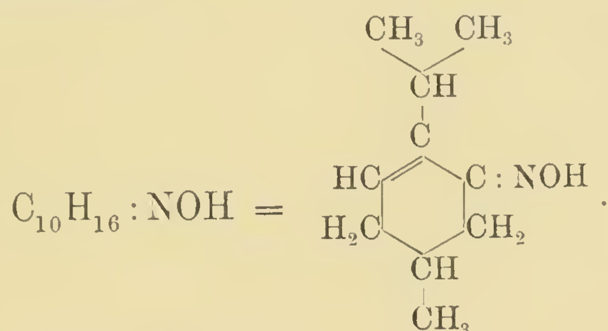
Labbé (Bl. III, **19**, 1009; C. **1899**, I, 295) will im Thymianöl 15 % Menthen, charakterisiert durch das Menthennitrosochlorid vom Smp. 113 bis 113,5°, konstatiert haben.

Tschugaeff (B. **32** [1899], 3335) gewann aus seinem hochdrehenden Menthen ein bei 127° schmelzendes Nitrosochlorid, $[\alpha]_D = +242,5°$ (in Benzollösung). — Derselbe Forscher (Ж. **35**, 1116; C. **1904**, I, 1347) findet für das Bisnitrosochlorid $[\alpha]_D = +230,1°$ (in Benzoll.) usw., eine OH-Gruppe ist abwesend, was durch Einwirkung von CH_3MgJ nachgewiesen wurde (B. **35**, 3912). — Durch Reduktion des Menthen-Bisnitrosochlorids mit Natrium in alkoholischer Lösung erhält Tsch. l-Menthylamin, Sdp. 208°, $d_{20/4} = 0,8612$, $[\alpha]_D = -38,44°$.

Zelikow (B. **37** [1904], 1374) erhielt durch Einwirkung der verschiedenen Säuren auf Menthol Menthene und gibt den Smp. für das daraus dargestellte Menthennitrosochlorid zu 117—118°, $[\alpha]_D = +217,5°$ an.

Über Menthennitrosochlorid s. ferner Richtmann, James u. Anderson, Pharm. Archives **1** (1898), 113, 117 und über Menthennitrosat, ebenda, 120.

Nitrosomenthen



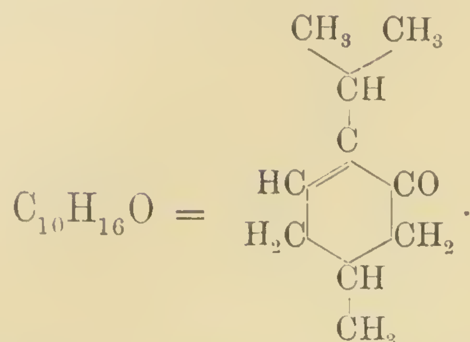
Urban und Kremers (Am. **16**, 395; C. **1894**, II, 239) gewinnen aus dem Nitrosochlorid durch Behandlung mit alkoholischem Kali optisch inaktives Nitrosomenthen vom Smp. 67°. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurde daraus ein Amin $C_{10}H_{17}NH_2$ erhalten, das mit salpetriger Säure behandelt das Menthenol $C_{10}H_{18}O$ liefert. Außerdem entsteht bei der Reduktion des Nitrosomenthens inaktives Menthon $C_{10}H_{18}O$, Sdp. 204—206°, $d_{18} = 0,9071$ usw. Durch Behandlung des Nitrosomenthens mit Salzsäure wird das Menthenon $C_{10}H_{16}O$ dargestellt, Sdp. 210—212°, $d_{20} = 0,9150$; dieses gibt mit NH_2OH Nitrosomenthen zurück.

Richtmann und Kremers (Am. **18**, 762; C. **1897**, I, 104) geben den Smp. des Nitrosomenthens zu 65—67° an, das Drehungsvermögen des letzteren schwankt.

Tschugaeff (Ж. **35**, 1116; C. **1904**, I, 1347) beobachtet den Smp. des Nitrosomenthens, gewonnen aus reinem Bisnitrosochlorid, zu 62—62,5°, $[\alpha]_D = -59,88°$.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Nitrosomenthen zweifellos monomolekular ist und das Oxim des Menthenons darstellt.

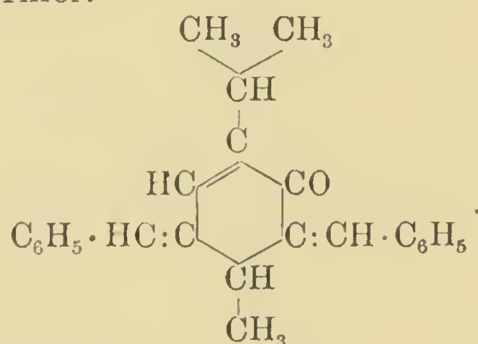
Menthenon

$C_{10}H_{16}O$ = 

Urban und Kremers (C. **1894**, II, 239) stellen es dar aus dem Nitrosomenthen durch Einwirkung von Salzsäure.

Richtmann und Kremers (Am. **18**, 762; C. **1897**, I, 104) geben an: Sdp. 206—208°, Drehungsvermögen wechselt; das Hydrosulfit des Ketons zeigt Smp. 206—208°; das Keton gibt ein Nitrosoderivat vom Smp. 115 bis 115,5° und ein Hydrazon $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ vom Smp. 73,5—74°.

Wallach und Schulenberg (A. **305**, 272) finden: $Sdp._{12} = 95—97°$, $d_{20} = 0,919$, $n_D = 1,4733$, M.R. = 46,42, ber. für $C_{10}H_{16}O$⌈ = 45,82. Mit Benzaldehyd erhalten W. u. S. das Dibenzylidenmenthenon $C_{24}H_{24}O$, hellgelbe feine Nadeln, Smp. 129—130°; mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, entfärbt sich die gelbe Flüssigkeit, schließlich fällt auf Zusatz von Wasser eine farblose Verbindung $C_{24}H_{26}O$ vom Smp. 72—75° aus. — Wallach und Steindorff (C. **1903**, II, 1373) geben dem Dibenzylidenmenthenon folgende Formel:



Ferner gewannen sie aus dem Menthenon ein Semicarbazon $C_{10}H_{16}: N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ vom Smp. 135—136° und konstatierten, daß sich das Menthenon zu Menthol reduzieren läßt, so daß die doppelte Bindung der CO-Gruppe im Menthenon benachbart stehen muß (vgl. Urban und Kremers, C. **1894**, II, 239, welche bereits ebenfalls aus Menthenon Menthol gewonnen haben). Da ferner das Menthenon ein Menthenondibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$ vom Smp. 36° gibt, welches beim Erwärmen unter HBr-Abspaltung Thymol liefert, so dürfte die doppelte Bindung im Kern stehen, wie in obiger Konstitutionsformel angenommen. — Vgl. ferner Tschugaeff (C. **1904**, I, 1347). Tsch. erhält das Menthenon aus reinem Nitrosomenthen: Sdp. 212°, $[\alpha]_D = -77,97°$; es lieferte durch Reduktion Menthol.

Oxydationsprodukte des Menthols.

Bereits Oppenheim beschäftigte sich mit der Oxydation des Menthols; sein Bestreben ging dahin, ein ähnliches Produkt zu erhalten, wie sich

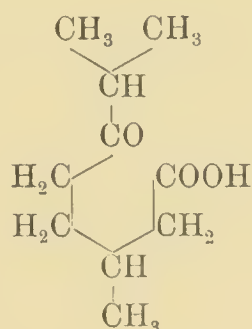
bei der Oxydation des Borneols zu Kampfer ergibt. Wegen der Veränderlichkeit des bei der Oxydation primär entstehenden Menthons konnte man jedoch dieses Produkt, zumal da es flüssig war, erst spät fassen.

Oppenheim (A. **130**, 178) erhielt bei der Oxydation mit Manganhyperoxyd oder saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, Brom und Wasser oder Salpetersäure harzartige Produkte.

Erst Moriya (B. **14**, Ref. 1110) erhält bei der Oxydation mit HNO_3 eine Säure $(C_5H_8O_4)_2 \cdot H_2O$ vom Smp. 97°, ferner ein stickstoffhaltiges Öl. welches sich zu $C_{10}H_{19}NH_2$ reduzieren läßt; bei der Oxydation mit Chromsäure gewinnt er Menthon; vgl. ferner Atkinson und Yoshida (B. **15**, Ref. 944), die für letzteres den Namen „Menthon" einführen, welcher wohl auf die Ketonnatur hindeuten soll. — Beckmann und seine Mitarbeiter beschäftigen sich mit der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Menthon und sprechen sich ebenfalls für seine Ketonnatur aus. Durch die Aufklärung der Konstitution des Pulegons von seiten Semmlers im Jahre 1892 (B. **25**, 3519) wird die Ketonatur und die Stellung der CO-Gruppe im Menthon außer allen Zweifel gesetzt. Die weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften des Menthons vgl. unter dem „Bestandteil Menthon", da es sich in ätherischen Ölen findet; ebenso vgl. daselbst das Menthonoxim, Menthylaminhydrazin usw.

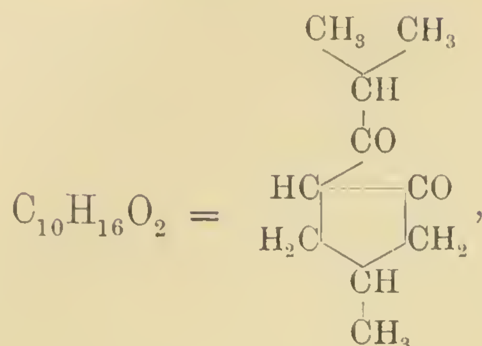
Die Oxydation des Menthols mit Kaliumpermanganat studierte zuerst Arth (A. ch. VI, **7**, 433, 440; B. **17**, Ref. 210 und B. **19**, Ref. 436). A. erhielt bei der Oxydation mit angesäuerter Chamäleonlösung: Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Oxal-, γ-Pimelin- und Oxymenthylsäure. Für letztere gibt er den Sdp. 280°, Sdp.$_{15}$ = 173—175° an; Methyläther: Sdp.$_{17}$ = 136—137°, Äthyläther: Sdp.$_{15}$ = 145°.

Mehrländer (Diss. Leipzig, **1887**) stellt das Oxim dar von der Ketomenthylsäure (Oxymenthylsäure) und spricht letztere als β-Isopropyl-δ-Acetylvaleriansäure an, da man damals noch die Ketogruppe neben der $C—CH_3$-Gruppe annahm. Durch die Festlegung der Konstitution des Pulegons und Menthols war auch die Konstitution dieser Säure als



gegeben. — Über weitere Eigenschaften dieser Säure vgl. v. Baeyer und Manasse, B. **27**, 1914, sowie v. Baeyer, B. **29**. 27; v. B. gibt den Smp. der Ketoximsäure $C_{11}H_{21}O_3N_3$ zu 103° an, während Mehrländer 96,5° und v. B. und M. 98,5° beobachtet hatten; der Smp. des Semicarbazons $C_{11}H_{21}O_3N_3$ liegt bei 152°; der Äthylester siedet unter 25 mm Druck

bei 153—155°. Aus der Ketosäure gewinnt v. B. das Methyl-Isobutyryl-Ketopentamethylen



als Öl vom Sdp.$_{25}$ = 115—116°; es färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid rot, löst sich in Natronlauge und sein Dioxim $C_{10}H_{18}N_2O_2$ schmilzt bei 144°. — Durch Reduktion der Ketomenthylsäure erhielt v. B. die Alkoholsäure $C_{10}H_{20}O_3$, welche beim Destillieren im Vakuum Wasser abspaltet und in das Lakton $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht, Sdp.$_{25}$ = 155 bis 165°. Vgl. ferner BECKMANN und MEHRLÄNDER, A. **289**, 367.

Die γ-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ von ARTH klärte SEMMLER (B. **25**, 3519) als β-Methyladipinsäure auf. ARTH (A. ch. VI, **7**, 440 und B. **17**, Ref. 210 und B. **19**. Ref. 436) gibt ihren Smp. zu 86—87,5° an. Vgl. ferner ARTH, B. **21**, Ref. 645, der sich gegen MEHRLÄNDER wendet, welcher die Säure als Isopropylbernsteinsäure ansah. Vgl. ferner WALDEN, Z. für Phys. Chem. **8** [1891], 493, welcher schließt, daß eine Methyl-Adipinsäure vorliege, ferner BECKMANN und MEHRLÄNDER, A. **289**, 367, MANASSE und RUPE, B. **27**, 1821, welche die Angabe bringen, daß die β-Methyladipinsäure ein unbeständiges Anhydrid liefere. Weitere Eigenschaften der β-Methyladipinsäure vgl. unter Pulegon.

Äther- bzw. esterartige Derivate des Menthols.

Menthyläther. Bei den Äthern und Estern müssen wir unser Augenmerk darauf richten, ob wir es auch wirklich mit den sekundären Menthyläthern zu tun haben und nicht mit den tertiären.

Menthyläthyläther $C_{10}H_{19}OC_2H_5$. BRÜHL (B. **24** [1891], 3375 und 3701) läßt auf Mentholnatrium Äthyljodid einwirken: Sdp. 211,5—212,5°, n_D = 1,44347, $d_{20/4}$ = 0,8513, M. R. 57,21, ber. für $C_{12}H_{24}O$ = 56,91. — LANDER (Soc. **77**, 731) gewinnt diesen Äther aus l-Menthol, 3 Mol. C_2H_5J und $1^1/_2$ Mol. Silberoxyd beim Erwärmen; Sdp. 207,5—209,5°, $d_{20/4}$ = 0,8537, $[\alpha]_{D_{20}}$ = −98,32°.

Methylenglykoldimenthyläther, Dimentholformal $CH_2(OC_{10}H_{19})_2$. BROCHET (C. r. **128**, 612) läßt Formaldehyd auf Menthol in Gegenwart von H_2SO_4 einwirken. WEDEKIND (B. **34**, 816) gewinnt denselben Körper aus Chlormethylmenthyläther und Menthol, Smp. 57°, Sdp. 337°, $[\alpha]_{D_{24}}$ = − 77,94° in alkoholischer Lösung; das physiologische Verhalten vgl. bei KOBERT (B. **34**, 817). Den Chlormethylmenthyläther $CH_2ClOC_{10}H_{19}$ stellt WEDEKIND (B. **34**, 814) durch Einwirkung von Salzsäure

auf eine Mischung von Formaldehyd und Menthol dar: $Sdp._{13-16} = 160$ bis 163°. $d = 0{,}9821$, $n_D = 1{,}465$, $[\alpha]_{D_{27}} = -172{,}57°$ (Chloroform) usw. Den Menthol-β-Napthoxymethyläther $C_{10}H_{19}OCH_2OC_{10}H_7$ erhält W. aus dem Chlormethylmenthyläther und β-Naphtolnatrium, Smp. ca. 120°. Vgl. auch WEDEKIND und GREIMER, Zeitschr. für ang. Chem. **17** [1904], 705.

Menthylpropyläther $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C_3H_7$ wird von HALLER und MARCH (C. r. **138** [1904], 1667) erhalten durch Einwirkung des Propylesters der p-Toluolsulfosäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_3H_7$ auf Mentholnatrium; $Sdp._{19} = 112$ bis 114°, $\alpha_D = -43° 40'$; es gelang nicht, den Äther aus Propyljodid und Menthomentholnatrium zu erhalten; dagegen gewannen H. und M. auf diese Weise mit Allyljodid den

Menthylallyläther $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C_3H_5$: $Sdp._{13} = 103—104°$, $d_{19/4} = 0{,}8763$, $\alpha_D = -98° 30'$. Alle Äther polarisieren stärker als Menthol selbst.

Den Menthylbenzyläther $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ stellt TSCHUGAEFF (B. **35** [1902], 2473) dar.

Ester des Menthols.

Menthylformiat $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}OOCH$. Aus Menthol und Ameisensäure unter Zusatz einer geringen Menge einer Mineralsäure; SCH. u. Co. (C. **1893**, I, 985) und BERTRAM (D. R. P. 80711): Smp. 9°, $Sdp._{10-11} = 95°$. BÉHAL (A. ch. VII, **20**, 423) stellt diesen Ester dar aus 1,1 Molgew. Ameisensäure-Essigsäureanhydrid und 1 Molgew. Menthol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur: Sdp. 219°, $d_{15} = 0{,}9396$, $[\alpha]_D = -80° 17'$. TSCHUGAEFF (B. **31**, 364) kocht Menthol mit überschüssiger Ameisensäure: $Sdp._{15} = 98°$, $d_{20/4} = 0{,}9359$, $[\alpha]_{D_{20}} = -79{,}52°$. — Mentholchlorameisensäureester $C_{10}H_{19}O \cdot COCl$ gewinnen BAYER u. Co. (C. **1901**, I, 428) aus Menthol und Antipyrinchlorcarbonyl, $Sdp._{12} = 105—106°$.

Menthylacetat $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3COOC_{10}H_{19}$. OPPENHEIM (A. **120**, 351) erhitzt Menthol mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid auf 150°; Sdp. 222—224°. KISHNER (Ж. **27**, 480) findet: Sdp. 227—228°, $d_{20/0} = 0{,}925$, $[\alpha]_D = -79{,}26°$. TSCHUGAEFF (B. **31**, 364) für Ester aus Menthol und Acetylchlorid: $Sdp._{15} = 108°$, $d_{20/4} = 0{,}9185$, $[\alpha]_{D_{20}} = -79{,}42°$. BERTRAM (D. R. P. 80711): $Sdp._{10-11} = 109°$. Vgl. TSCHUGAEFF (B. **35**, 2475). ARTH (B. **19**, Ref. 437) gewinnt das Menthylacetat aus dem Urethan mit Essigsäureanhydrid. POWER u. KLEBER (Ar. **232**, 653) beobachten für Menthylacetat: Sdp. 228°, $[\alpha]_D = -72° 15'$. BERKENHEIM (C. **1893**, I, 982) aus Chlormenthyl und Natriumacetat: Sdp. 222—242°, $d = 0{,}9414$. PATTERSON und TAYLOR (Soc. **87**, 33) finden: $Sdp._{22} = 116°$, $d_{98,1} = 0{,}8612$, $[n]_{D_{98,1}} = -155{,}6°$, $d_{13} = 0{,}9307$, $[M]_{D_{13}} = -157{,}6°$.

Den Menthylcyanessigester $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ vgl. bei BOWACK und LAPWORTH (Soc. **85** [1904], 43): Smp. 83—84°; das Menthylbromcyanacetat $CN \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ ist kristallinisch und zeigt: $[\alpha]_D = -32{,}9°$. Das Menthyl-p-tolylazocyanacetat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ schmilzt bei 93—95°; das Menthyl-p-bromphenylazocyanacetat $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Smp. 97—98°, $[\alpha]_D = -42{,}75°$.

Chloressigsäurementhylester $CH_2Cl \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$. Einhorn und Jahn (Ar. **240** [1902], 646) erwärmen 50 g Menthol, 31 g Chloressigsäure und 5 g konz. H_2SO_4 6 Stunden im Wasserbade oder kochen eine Lösung von 20 g Menthol in 100 g Chloroform mit 50 g Chloracetylchlorid unter Rückfluß 3 Stunden hindurch; Smp. 38°. Den Diäthylglykokollmenthylester $N(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$ erhält man, wenn man 3 Teile Monochloressigsäurementhylester und 2 Teile Diäthylamin 12 Stunden aufeinander einwirken läßt usw.; $Sdp._{20} = 160-162°$. Das salzsaure Salz $C_{16}H_{31}O_2N \cdot HCl$ schmilzt bei 108°, das Jodmethylat schmilzt bei 157°, das Chlormethylat bei 185°. Der Kampforylglykokollmenthylester $C_{10}H_{15}ONH \cdot CH_2 \cdot COOC_{10}H_{19}$ wird durch Erhitzen von 14 g Amidokampfer mit 10 g Chloressigsäurementhylester auf 80° gewonnen, das salzsaure Salz schmilzt bei 208°; außerdem entsteht bei dieser Reaktion das Dihydrodikampfenpyrazin (vgl. Duden und Pritzkow, A. **307** [1899], 209).

Menthylpropionat $C_{13}H_{24}O_2 = C_2H_5COOC_{10}H_{19}$. Tschugaeff (B. **31**, 364): $Sdp._{15} = 118°$, $d_{20/4} = 0{,}9184$, $[\alpha]_{D_{20}} = -75{,}51°$.

Menthyl-n-Butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_3H_7COOC_{10}H_{19}$. Oppenheim (A. **120**, 351): Sdp. 230—240°. Tschugaeff (B. **31**, 364): $Sdp._{15} = 129°$, $d_{20/4} = 0{,}9114$, $[\alpha]_{D_{20}} = -69{,}52°$.

Menthyl-n-Valerianat $C_{15}H_{28}O_2 = C_4H_9COOC_{10}H_{19}$. Bertram (a. a. O.): $Sdp._{10-11} = 125—127°$. Tschugaeff (a. a. O.): $Sdp._{15} = 141°$, $d_{20/4} = 0{,}9074$, $[\alpha]_{D_{20}} = -65{,}55°$. Über die therapeutische Wirkung vgl. Kerner (Pharm. Centralhalle **44** [1903], 917) u. Köpke (Therap. Monatsh. **18** [1904], 296); soll sich als vorzügliches Prophylaktikum gegen Seekrankheit erwiesen haben.

Menthyl-n-Capronat $C_{16}H_{30}O_2$. Tschugaeff (a. a. O.): $Sdp._{15} = 153°$, $d_{20/4} = 0{,}9033$, $[\alpha]_{D_{20}} = -62{,}07°$.

Menthyl-n-Heptylat $C_{17}H_{32}O_2$. Tschugaeff (a. a. O.): $Sdp._{15} = 165°$, $d_{20/4} = 0{,}9006$, $[\alpha]_{D_{20}} = -58{,}85°$.

Menthyl-n-Caprylat $C_{18}H_{34}O_2$. Tschugaeff (a. a. O.): $Sdp._{15} = 175°$, $d_{20/4} = 0{,}8977$, $[\alpha]_{D_{20}} = -55{,}25°$.

Menthylstearat $C_{28}H_{54}O_2$. Beckmann (J. pr. II, 55, 17): Smp. 39°.

Menthylbenzoat $C_6H_5COOC_{10}H_{19}$. Arth, A. ch. VI, 7, 479; B. **19**, Ref. 438; trimetrische Kristalle, Smp. 54°, Sdp. ca. 230°, $[\alpha]_D = -90{,}92°$. Beckmann (J. pr. II, **55**, 16 und A. **262**, 31) gewinnt den Ester durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Menthol und Benzoesäureanhydrid auf 160—170°: Smp. 54,5°, $[\alpha]_D = -90{,}72°$ (in 20%iger alkoholischer Lösung). Tschugaeff (B. **31**, 1778 und **35**, 2474) findet: $Sdp._{15} = 180°$. Vgl. Zelikow (B. **37**, 1381): $Sdp._{16} = 184°$ und $Sdp._{748} = 301°$.

Über die Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäureester vgl. Cohen und Briggs (C. **1903**, II, 1329) und Cohen und Raper (Proc. **20**, 179: C. **1904**, II, 1302). Über den Nitrobenzoësäureester vgl. Cohen und Armes (Soc. **87** [1905], 1190). Über den Menthylester der isomeren Chlornitrobenzoësäuren C. u. A. (Soc. **89**, 454). — Über den Brombenzoësäureester auch Tschugaeff (Ж. **34** [1902], 606). Über den Menthylester der Benzoylameisensäure vgl. Mc Kenzie (Soc. **85**, 1249), und über

den Menthylacetessigester sowie über das Menthylävulat Mc K. (Soc. **89**, 365); über das Benzolsulfonat und das Naphtalin-β-sulfonat des l-Menthols PATTERSON und FREW (Soc. **89** [1906], 332).

Phenylessigsäureester des Menthols $C_{18}H_{26}O_2$. TSCHUGAEFF (B. **31**, 1778): $[\alpha]_D = -69,57^0$, $d_{20/4} = 0,9874$, $Sdp._{15} = 197^0$. COHEN und BRIGGS (P. Ch. S. Nr. **254**): $Sdp._{39} = 216^0$.

Toluylsäureester $C_{18}H_{26}O_2$. 1. o-, TSCHUGAEFF (B. **31**, 1778): $[\alpha]_D = -84,82^0$, $d_{20/4} = 0,9972$, $Sdp._{15} = 191^0$; 2. m-, TSCH.: $[\alpha]_D = -87,94^0$, $d_{20/4} = 0,9931$, $Sdp._{15} = 197^0$; 3. p-, TSCH.: $[\alpha]_D = -92,15^0$, $Sdp._{15} = 200^0$.

Hydrozimtsäurementhylester $C_{19}H_{28}O_2$. TSCH.: $[\alpha]_D = -56,21^0$, $d_{20/4} = 0,9854$, $Sdp._{15} = 203^0$.

Phenyldibrompropionsäurementhylester $C_6H_5CHBrCHBrCO_2$-$C_{10}H_{19}$. COHEN und WHITELEY (Soc. **79**, 1308): Smp. 84°.

α-Methylhydrozimtsäurementhylester $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CO_2$-$C_{10}H_{19}$. COHEN und WH., aus α-Methylzimtsäurementhylester durch Reduktion mittels des Aluminium-Quecksilberpaares oder aus α-Methylhydrozimtsäurechlorid und Menthol; Smp. 37°.

Zimtsäurementhylester $C_6H_5CH:CHCO_2C_{10}H_{19}$. COHEN und WHITELEY: hellgelbes Öl.

α-Methylzimtsäurementhylester $C_6H_5CH:C(CH_3)CO_2C_{10}H_{19}$. COHEN u. WHITELEY: Smp. 50°, polarisiert bei 58° = − 20° 44′ (30,48 mm-Rohr).

Oxymethylenphenylessigsäure-Menthylester, Formylphenylessigsäure-Menthylester = $HO \cdot CH : C(C_6H_5)CO_2C_{10}H_{19}$ bzw. $CHO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. LAPWORTH und HANN (P. Ch. S. Nr. **253**) und COHEN und B. (P. Ch. S. Nr. **254**): Smp. 83°, wird durch Reiben leuchtend. $[\alpha]_D = -64,9^0$ (in absolutem Alkohol) usw. Acetylderivat $CH_3 \cdot CO \cdot OCH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Smp. 51—52°. Carbanilsäurederivat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Smp. 235—237°.

Benzoylacetessigsäurementhylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Öl, $[\alpha]_D = -44,3^0$; Kupferverbindung, Smp. ca. 230°.

Mentholessigester $C_{10}H_{18}OH \cdot CH_2CO_2C_2H_5$. WALLACH (A. **323**, 152): $Sdp._{14} = 150—152^0$. Diesem Ester wurde Wasser entzogen, so daß ein Ester $C_{14}H_{24}O_2$ entstand, $Sdp._{14} = 140—142^0$; hieraus wurde die freie Säure $C_{11}H_{19}COOH$ gewonnen, $Sdp._{10} = 158—163^0$. Durch Erhitzen dieser Säure im Bombenrohr auf 270—280° entsteht Homomenthen $C_{11}H_{20}$, Sdp. 186—187°, $d_{23} = 0,8215$, $n_D = 1,4579$ usw.

Brenztraubensäurementhylester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot COOC_{10}H_{19}$. COHEN und WHITELEY (Soc. **79**, 1309) stellen den Ester aus Brenztraubensäure und Menthol durch Erhitzen dar: $Sdp._{22} = 136—140^0$, $d_{11,5/4} = 0,9917$.

Der saure Mono-Citronensäureester des Menthols $C_{16}H_{26}O_7$ wird nach ZELIKOW (B. **37**, 1380) gewonnen: er zersetzt sich auch bei der Destillation im Vakuum.

Acetessigsäurementhylester $C_{14}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. COHN (M. **21**, 200) und LAPWORTH und HANN (P. Ch. S. Nr. **253**;

Soc. **81** [1902], 1499) stellen diesen Ester dar aus Menthol und Acetessigester: Smp. 30—32°, $Sdp._{11} = 145°$, $d_{15} = 0,986$, $[\alpha]_D = - 56,6°$ (C.), $[\alpha]_D = - 61°$ bis $- 62°$, steigt langsam bis $- 68°$ (L. u. H.). Die Kupferverbindung schmilzt bei 117—118°, das Semicarbazon $NH_2 \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Smp. 143—144°. $[\alpha]_D = - 56,1°$. Über das physiol. und bakteriol. Verhalten vgl. Cohn und Tauss (B. **33**, 732).

β-Amidocrotonsäurementhylester $NH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Nach Lapworth und Hann (a. a. O.) aus Acetessigsäurementhylester und NH_3; Smp. 88—89°, $[\alpha]_D = - 105,2°$ (in Benzol).

β-Anilinocrotonsäurementhylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$; Smp. 85—86°, $[\alpha]_D = - 98,2°$ (L. u. H.).

Benzylaminocrotonsäurementhylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$; Smp. 85—86°, $[\alpha]_D = - 59,8°$ (in Benzol) (L. u. H.).

Menthyloxalat $\begin{matrix} COOC_{10}H_{19} \\ | \\ COOC_{10}H_{19} \end{matrix}$: Tschugaeff (B. **35**, 2474): Smp. 67° bis 68°; vgl. Zelikow (B. **37**, 1378).

Bernsteinsäuremonomenthylester $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Arth (A. ch. VI, **7**, 483) erwärmt Menthol mit 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid auf 110°; Smp. 62°, $[\alpha]_D = - 59,63°$ (in Benzol). Vgl. Zelikow (B. **37**, 1379): Smp. 59°.

Bernsteinsäuredimenthylester $C_{10}H_{19}O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. (Arth): Smp. 62°, $[\alpha]_D = - 81,52°$; zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220° in Bernsteinsäure und Menthen.

Brenzweinsäuredimenthylester $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_{19}$. Cohen und Whiteley (Soc. **79**, 1310) reduzieren Mesaconsäuredimenthylester mittels des Aluminium-Quecksilberpaares; $d_{11,8/4} = 0,978$, $[\alpha]_{D_{11,8}} = - 71,6°$.

Mesaconsäuredimenthylester $C_5H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. Cohen u. Whiteley (Soc. **79**, 1310) erhitzen Mesaconsäurechlorid und Menthol auf 130°; $d_{17,6/4} = 0,9904$, $[\alpha]_{D_{17,6}} = - 91,05°$.

β-Cyan-β-Oxybuttersäurementhylester $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ wird nach Cohn und Tauss (B. **33**, 733) gewonnen aus Acetessigsäurementhylester und naszierender Blausäure in Äther; Smp. 73—76°.

Mentholglukuronsäure $C_{16}H_{28}O_7 + 1^1/_2 H_2O$ wird erhalten, wenn man Menthol verfüttert (Bonanni, C. **1902**, I, 255 und Fromm u. Clemens, Z. f. physiol. Ch. **34**, 385 und C. **1902**, I, 674); Smp. 87—88°.

Phtalsäuremonomenthylester $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Arth (A. ch. VI, **7**, 487) erhitzt 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Menthol auf 110°: Smp. 110°, $[\alpha]_D = - 105,55°$. Es dürfte dies eine der ersten dargestellten Phtalestersäuren sein. Vgl. Zelikow (B. **37**, 1380): Smp. 110°.

Phtalsäuredimenthylester $C_8H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$, nach Arth aus Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Menthol durch Erwärmen auf 140°, Smp. 133°, $[\alpha]_D = - 94,72°$ (Benzol).

Kampfersäurementhylester (Pharm. Ztg. **48**, 487; C. **1903**, II, 306), Smp. 86°. Vgl. über den sauren Ester $C_{20}H_{34}O_4$ ZELIKOW (B. **37**, 1381).

Mandelsäurementhylester. Mc KENZIE (Proc. **20**, 41; vgl. auch MARKWALD und Mc KENZIE, B. **32**, 2130; **33**, 208; **34**, 469) berichtet über die Esterifizierung von r-Mandelsäure durch Menthol und Borneol. dl-Mandelsäure-l-Menthylester zeigt Smp. 85—86°, $Sdp._{30}$ = 225°, $[\alpha]_{D_{18}}$ = — 74,2° usw. Vgl. ferner Mc. KENZIE, Soc. **85**, 378.

Menthylcarbonat $CO_3(C_{10}H_{19})_2$. ARTH (A. ch. VI, **7**, 469; B. **15**, Ref. 1201 u. B. **19**, Ref. 437) erhält diesen Körper neben Mentholurethan bei der Einwirkung von Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol, Smp. 105°, $[\alpha]_D$ = — 92,52° (in Benzol). — v. HEYDEN Nachf. (D. R. P. 58129): aus Mentholnatrium und $COCl_2$ in Toluol; v. H. (D. R. P. 99057): durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Mentholnatrium in Toluol und Chlorkohlensäureäthylester: Smp. 106°. — ERDMANN (J. pr. II, **56**, 43) stellt den Ester quantitativ dar aus Menthol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroformlösung durch Hinzufügen von $COCl_2$.

Mentholkohlensäurechlorid $C_{10}H_{19}OCOCl$ durch Einwirkung des Additionsproduktes aus Antipyrin und $COCl_2$ auf Menthol (BAYER u. Co., D. R. P. 117624): $Sdp._{12}$ = 105—106°.

Mentholurethan $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$. ARTH (A. ch. VI, **7**, 464) gewinnt diesen Ester bei der Einwirkung von Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol; Smp. 165°, $[\alpha]_D$ = — 85,11° usw. — Vgl. ferner v. HEYDEN Nachf. (D. R. P. 58129), welche z. B. 1 Mol. Chlorkohlensäureamid auf 1 Mol. Menthol einwirken lassen oder 1 Mol. Menthol mit 1 Mol. Phosgen und darauf mit Ammoniak behandeln; Smp. 161°. — Das Benzylidenmenthylurethan $(C_{10}H_{19}O \cdot CONH)_2 : CH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 143°.

Phenylmenthylurethan $NH \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, LEUCKART (B. **20**, 115) stellt diesen Ester aus Carbanil und Menthol her, Smp. 111°; es ist dies eins der auf diese Weise zuerst dargestellten Phenylurethane. Vgl. BECKMANN (J. pr. II, **55**, 29): linksdrehend, wenn aus natürlichem Menthol bereitet. Läßt sich beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung in inaktives Menthol usw. spalten; nach GOLDSCHMIDT und FREUND (Ph. Ch. **14**, 397) ist $[M]_D$ = — 212,33°.

Diphenylmenthylurethan $(C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Vgl. TSCHUGAEFF, B. **35**, 2475.

Tolylcarbamidsaures Menthyl $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. GOLDSCHMIDT und FREUND (Ph. Ch. **14**, 397) stellen diesen Körper dar und erhalten 1. o-Derivat: Mol. Drehungsv. $[M]_d$ = — 190,39°, 2) m-Derivat: Mol. Drehungsv. $[M]_d$ = — 206,44°, 3. p-Derivat: $[M]_d$ = — 208,94°.

l-Menthylcarbamidsäuremethylester. $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. NEVILLE und PICKARD (Soc. **85**, 685); (vgl. auch PICKARD und LITTLEBURY, Soc. **89**, 467) erhitzen eine Lösung von Menthylamin in Petroläther mit Na-Bicarbonat und Chlorkohlensäureester, wobei Menthylcarbamidsäureäthylester resultiert; letzterer ist nicht rein und wird zuerst in rohem Zustande unter vermindertem Druck mit P_2O_5 destilliert, es resultiert l-Menthylcarbimid $C_{10}H_{19} \cdot N : CO$. $Sdp._{10-13}$ = 108—110°, $[\alpha]_D$ = — 54,79°

(Benzoll.). Diese Verbindung liefert beim Erhitzen mit CH_3OH den l-Menthylcarbamidsäuremethylester vom Smp. 53°, $[\alpha]_{D_{16}} = -74,29°$ (Chloroforml.). Analog bildet sich der reine l-Menthylcarbamidsäureäthylester $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Smp. 59°, $[\alpha]_{D_{21}} = -69,43°$, der l-Menthylcarbamidsäurepropylester $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$, Smp. 57°, $[\alpha]_D = -68,56°$. Das l-Menthylcarbimid verwandelt sich beim Erhitzen mit H_2O in das Di-l-Menthylcarbamid $CO(NH \cdot C_{10}H_{19})_2$, Smp. 258°, $[\alpha]_D = -91,75°$.

Menthylxanthogensäure $C_{10}H_{19}O \cdot CS \cdot SH$. Bamberger u. Lodter (B. **23**, 213) berichten über das Natriumsalz aus Mentholnatrium und CS_2; Öl. Tschugaeff (B. **32**, 3333; Ж. **35**, 1116 u. C. **1904**, I, 1347) beschäftigt sich eingehend mit diesen Verbindungen; er stellt das Natriumsalz dar durch 20stündiges Kochen einer Lösung von 16 g Na und 100 g Menthol in 60—70 g Toluol, Vermischen der Flüssigkeit mit 250 ccm absol. Äther und Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge CS_2. — Der Methylester $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$, wird nach Tsch. durch Einwirkung von CH_3J auf Menthylxanthogennatriumlösung gewonnen, Smp. 39°, $[\alpha]_D = -79,47°$; bei der trocknen Destillation zerfällt er in Menthen und Menthanthiol. —

Menthylxanthogensäure-Äthylester, Smp. 9°, $[\alpha]_D = -60,10°$. $d_{\frac{20}{4}} = 1,0192$, $n_{D_{20}} = 1,52761$. — Das Dimethyldixanthogenid $C_{22}H_{38}O_2S_4$ bildet rote Kristalle vom Smp. 92,5—93°, $[\alpha]_D = -231,4°$ (Benzoll.): entsteht auch nach der $CuSO_4$-Methode von Billmann (B. **35**, 2184). — Menthylxanthogenamid $C_{10}H_{19}OCSNH_2$, monokline Kristalle, wird bei 200° in NH_3, CSO und Menthen zersetzt. Über dieses Amid vgl. auch Tschugaeff (B. **35**, 2476): Smp. 144—145°; es zeigt im Dunkeln deutliche Triboluminescenz.

Das Disulfid des Dithiokohlensäure-o-Menthylesters $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot SC \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$, entsteht nach Tsch. durch Einwirkung von Jod auf Menthylxanthogennatriumlösung: strohgelbe Kristalle, Smp. 148—149° usw.; es zerfällt bei der Destillation in Menthen, Menthol, CS_2, COS und Schwefel.

1-2-Diphenyl-3-l-menthylimidoxanthid $C_6H_5 \cdot C : NC_6H_5$, nach
$\qquad\qquad S \cdot CS \cdot OC_{10}H_{19}$
Tsch. (B. **35**, 2471) erhalten aus $C_6H_5C : NC_6H_5$ und menthylxanthogen-
$\qquad\qquad Cl$
saurem Natrium: orangerote Nadeln vom Smp. 105—106°.

Über substituierte Glykokollester vgl. Einhorn und Jahns (Ar. **240**, 644).

Tetramenthylsilikat $Si(OC_{10}H_{19})_4$. Hertkorn (B. **18**, 1695) gewinnt diesen Ester aus Menthol und $SiCl_4$: Smp. 82°, $Sdp._{155} = 350°$.

Mit dem l-Menthyl-d-Tartrat und l-Menthyldiacetyl-d-Tartrat beschäftigten sich Patterson und Taylor (Proc. **21**, 15 und Soc. **87**, 33). Das Menthyltartrat $(\cdot CHOH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ wurde erhalten durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Äthyltartrat und Menthol bei 120—130°;

Smp. 74—75°, $d_{100} = 0{,}9920$, $[M]_{D_{100}} = -264{,}20°$, $d_{5,5} = 1{,}0660$ usw., $[M]_{D_{5,5}} = -287{,}2°$. Das Menthyldiacetyltartrat $(CH_3CO_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ wurde gewonnen durch Erhitzen von Menthyltartrat mit überschüssigem Acetylchlorid; Smp. 84,5° bzw. 108°, $d_{99,2} = 0{,}9915$, $[M]_{D_{99,2}} = -227{,}8°$, $d_{14,4} = 1{,}0522$, $[M]_{D_{14,4}} = -258{,}9°$; das l-Menthyldimonochloracetyl-d-Tartrat $(CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ hat Smp. 99—102°, $[\alpha]_{D_{19}} = -41{,}5°$. —

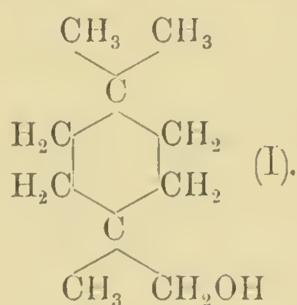
Menthylester ungesättigter aliphatischer Säuren (Croton-, Penten-, Hexon- und Heptonsäuren, Sorbinsäure) stellt Rupe dar (A. **327**, 163), ebenso mit gesättigten hydrocykl. Carbonsäuren, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexamethylencarbonsäure (S. 179), mit hydrierter Benzoe- und α-Naphtoesäure (S. 186). —

Aus sämtlichen erwähnten Reaktionen des Menthols geht hervor, daß es besonders die sekundäre Alkoholgruppe ist, welche einmal durch Oxydation das Keton Menthon mit zahlreichen Derivaten bildet, und daß diese sekundäre Alkoholgruppe mit einem Wasserstoffatom austreten kann, wobei hauptsächlich Δ^3-p-Menthen entsteht, welches ebenfalls eine ganze Reihe von zahlreichen Derivaten gibt; schließlich bildet das Menthol auf Grund der Anwesenheit der sekundären Hydroxylgruppe mit großer Leichtigkeit Ester. Alle diese Reaktionen erhält man mit dem sekundären p-Menthan-ol(3), jedoch liegen große Unterschiede im Verlauf der einzelnen Reaktionen vor, je nachdem das eine oder andere der acht möglichen optischen Isomeren bzw. ihrer Razemverbindungen vorhanden ist, wie bei den einzelnen Reaktionen wiederholt betont wurde. Im großen und ganzen verlaufen jedoch die Reaktionen gleich, sei es, daß wir von dem natürlich vorkommenden, sekundären Menthol oder vom Menthol ausgehen, das wir durch Reduktion einmal aus dem Pulegon oder aus dem Menthenon dargestellt, oder das wir aus den Aminen durch salpetrige Säure gewonnen haben. — Beim Aufzählen des natürlichen Vorkommens müssen wir auch das veresterte Menthol anführen, wie es z. B. im Pfefferminzöl als Acetat oder Isovalerianat auftritt.

Identifizierung des Menthols. Der Identifizierung des Menthols muß, wenn irgend möglich, fraktionierte Destillation vorangehen, um diesen Alkohol von anderen Alkoholen so weit wie möglich zu trennen; in der Nähe des Siedepunkts des Menthols liegen auch die Siedepunkte besonders des Borneols und Terpineols, jedoch ist in der Natur das Menthol zusammen mit diesen Alkoholen noch nicht gefunden worden. Zur Identifizierung selbst dient einmal der äußerst charakteristische Pfefferminzgeruch, unter den physikalischen Daten das niedrige Volumgewicht von ca. 0,895 und sein Smp. 42°; ferner ist die Elementaranalyse wichtig, da bisher kein Alkohol in der Natur gefunden wurde mit Ausnahme des Citronellols, der diese Zusammensetzung besitzt. Von chemischen Derivaten selbst sind die Ester vielfach charakteristisch; so schmilzt das von Leuckart dargestellte Phenylurethan bei 111—112° und verhält sich in optischer Beziehung so wie der Ausgangsalkohol; aus diesem Ester kann

nach BECKMANN (J. pr. II, **55**, 29) das Menthol mittels Natriumäthylat regeneriert werden, ist jedoch alsdann optisch inaktiv. Nicht minder charakteristisch ist der Benzoylester des Menthols (BECKMANN, A. **262**, 31; J. pr. II, **55**, 16), der bei 54,5° schmilzt und sich von Beimengungen, die ähnlich wie das Menthol sieden, z. B. auch von dem Menthon, sehr gut durch Wasserdampfdestillation trennen läßt, da das Menthylbenzoat mit Wasserdampf schwer flüchtig ist. Vom Menthon kann das Menthol auch noch dadurch getrennt werden, daß man ersteres in das Oxim überführt und dieses mit verdünnter Schwefelsäure aus ätherischer Lösung auszieht (vgl. auch BECKMANN, J. pr. II, **55**, 17). Ferner läßt sich Menthol sehr leicht zu Menthon oxydieren, das sich durch das hochschmelzende Semicarbazon (Smp. 184°) charakterisieren läßt.

Konstitution des Menthols. Bereits bei der Besprechung des Vorkommens usw. des Menthols wurde die Konstitution dieses Alkohols wiederholt gestreift, weshalb das dort Gesagte an dieser Stelle zu berücksichtigen ist. Über die geschichtliche Entwicklung der allmählichen Erkenntnis, daß das Menthol p-Menthanol(3) ist, sei folgendes nachgetragen. DUMAS (A. **6**, 152) brachte im Jahre 1833 die richtige Elementaranalyse, ebenso BLANCHET und SELL (A. **6**, 293). Aber erst im Jahre 1838 stellte WALTER (A. **28**, 312) die Formel $C_{10}H_{20}O$ durch Dampfdichtebestimmung fest. Man war sich am Ende dieser Periode im Jahre 1857 noch nicht klar über die Funktion des Sauerstoffatoms, wenn auch GERHARDT bereits auf gewisse Ähnlichkeit mit den Alkoholen hinwies. In der nächsten Periode 1857—1872 faßte man zweifellos das Menthol als Alkohol auf, namentlich auf Grund der Untersuchungen OPPENHEIMS (A. **120** [1861], 350). Nicht jedoch gelang es bis zum Jahre 1872 volle Klarheit zu erhalten einmal über die primäre oder Pseudoalkoholnatur (sekundäre oder tertiäre), auch nicht darüber, wie der übrige Bau des Mentholmoleküls ist, besonders, ob ein aliphatisches oder cyklisches Molekül vorliegt. Die Theorie KEKULÉS über den Benzolring veranlaßte alsbald die Chemiker anzunehmen, daß in den Kampferarten hydriert-cyklische Verbindungen vorliegen; so stellte HLASIWETZ (B. **3** [1870], 539) folgende Mentholformel auf:



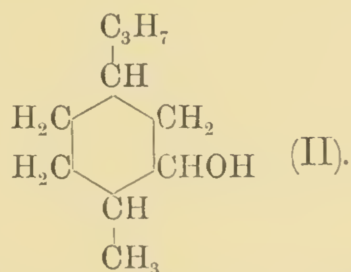
(I).

Wir erkennen danach, daß im Jahre 1872 ein Teil der Chemiker das Menthol zu den sekundären bzw. tertiären Alkoholen rechnet, ein anderer Teil zu den primären.

Daß man aber auch noch nicht im allgemeinen für das Menthol cyklische Struktur annahm, geht aus den Veröffentlichungen der nächsten Periode hervor, wo TILDEN und FLAWITZKY sämtliche Terpene und viele mit ihnen verwandte Alkohole zu den aliphatischen Verbindungen stellen.

Die primäre Alkoholnatur des Menthols wird auch noch 1879 von Ballo (B. **12**, 1597) in Betracht gezogen. Einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis der Struktur des Menthols bedeutete es, als Beckett und Wright im Jahre 1876 (Soc. **29** [1876], 1) das Menthol durch das Menthen hindurch in Cymol überführten. Hiermit war am Ende der siebziger Jahre die Annahme gang und gäbe geworden, daß das Menthol ein hydrierter Cymolabkömmling ist; wir wissen heute, daß letztere Ansicht zwar richtig ist, daß aber die Überführung in Cymol ein äußerst schwacher Beweis dafür ist, da sich auch olefinische Kampferarten glatt in Cymol überführen lassen. Erst Kanonnikow (J. pr. II, **31**, 348) wies im Jahre 1885 nach, daß im Menthol ein gesättigtes Molekül vorliegt, indem er als Molekularrefraktion 79,37 fand, während sich 78,80 berechnete. Hieraus geht hervor, daß im Menthol, wenn auch die Zahlen nicht scharf stimmen, doch zweifellos ein gesättigtes Molekül vorliegt, und daß es seiner Bruttoformel nach nur ein monocyklisches sein kann. Es blieb nunmehr noch die Alkoholnatur des Menthols, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, aufzuklären sowie die Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül zu bestimmen. Als gesichert konnte man demnach die Natur des Menthols als die eines Alkohols des Hexahydrocymols annehmen.

Die wichtigsten Beiträge zur Kenntnis des Menthols in dieser Beziehung brachten die Arbeiten Moriyas im Jahre 1881 (Soc. **39** [1881], 77), der das Menthol zur Verbindung $C_{10}H_{18}O$ oxydierte. Atkinson und Yoshida (Soc. **41**, 80) nannten diese Verbindung $C_{10}H_{18}O$ Menthon und wollten damit zweifellos ihre Ketonnatur ausdrücken, aber erst die Arbeiten Beckmanns und seiner Mitarbeiter (vgl. oben) wiesen nach, daß das Menthonoxim die Natur eines Ketoxims besitzt, und daß das Menthon selbst ein Keton sei, das Menthol aber demnach ein sekundärer Alkohol. Mehrländer (Diss. Leipzig **1887**) gibt auf Grund dieses Verhaltens, als auch gestützt auf eigene Oxydationsversuche, sowie jene Arths, dem Menthol folgende Konstitution:



(II).

Diese Formel wurde am Ende der Periode 1872—1887 allgemein angenommen; es war in ihr die Natur der C_3H_7-Gruppe als Propyl- oder Isopropyl aufzuklären, da man über diese Gruppe auch noch im Cymol zweifelhaft war. Nicht übergangen soll werden, daß man die Alkoholgruppe in den achtziger Jahren stets dort annahm, wo die CO-Gruppe des Kampfers stand, daß demnach ein Wechsel in der Ansicht beim Kampfer auch einen solchen beim Menthol bedingte; vgl. Kanonnikow (B. **16**, Ref. 3051), welcher die CO-Gruppe im Kampfer nicht neben der Methylgruppe sah, daher auch die Hydroxylgruppe neben die Isopropylgruppe stellte.

Menthol.

Geraniol

Linalool

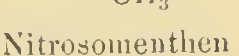
Citronellal

Isopulegol

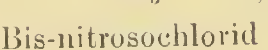
Menthan

p-Menthanol(4)

Nitrosomenthen



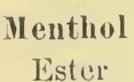
Bis-nitrosochlorid



Menthen



Menthol
Ester



Ketomenthylsäure



β-Methyladipinsäure



Menthenon



Menthon [1]

[1] Über die weiteren Derivate des Menthons vgl. den „Bestandteil" Menthon.

Dibenzylidenmenthenon

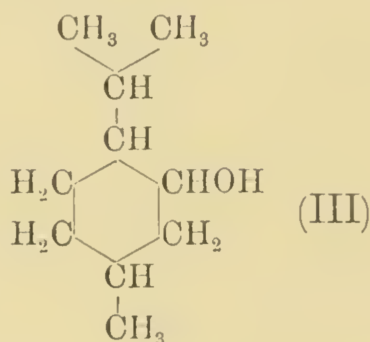
Dibrommenthenon





Thymol

Besonders hatte zu dieser Auffassung der Stellung der Hydroxylgruppe im Menthol der Umstand beigetragen, daß man bei der Oxydation des Menthols eine Pimelinsäure erhielt, welche MEHRLÄNDER als n-Propylbernsteinsäure ansah. An dieser Auffassung hielt man auch noch zu Beginn der letzten Periode fest. Die Unsicherheit in der Auffassung der Konstitution des Menthols bzw. Menthons erkennen wir daraus, daß noch 1892 (A. **272**, 119) WALLACH die Konstitution offen läßt (vgl. auch C. r. **107** [1888], 106). Vgl. auch COLLIE (B. **25**, 1114). — Es waren nun drei Tatsachen, die zur endgültigen Aufklärung der Konstitution des Menthols beitrugen. 1. Stellte WIDMAN im Jahre 1891 fest, daß das Cymol eine Isopropylgruppe enthält, alsdann führten 2. BECKMANN und PLEISSNER in demselben Jahre (A. **262**, 1) das Pulegon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol glatt in Menthol über und 3. ermittelte SEMMLER (B. **25**, 3513) die Konstitution des Pulegons, indem er letzteres durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu β-Methyladipinsäure abbaute. Durch dieses Oxydationsergebnis mußte mit der Formel II für das Menthol gebrochen werden und S. stellte für das Menthon die Formel eines p-Menthan-ons(3) auf, womit für das Menthol eindeutig die Formel



(III)

gegeben war.

Alle bisher gefundenen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Menthols stehen mit dieser Formel in Einklang.

Fragen wir uns nun, welche Anforderungen die physikalischen und chemischen Reaktionen an die richtige Mentholformel stellen, so sind folgende Hauptpunkte zu erwähnen: 1. Menthol muß gesättigt, also monocyklisch sein; 2. Menthol ist ein Alkohol; 3. Menthol muß aus den verschiedensten Gründen ein hydriert-cyklischer p-Cymolabkömmling sein; 4. die Hydroxylgruppe muß im Kern stehen, und zwar an der Stelle, an der sich im Pulegon die Ketogruppe befindet. Aus diesen Gründen ist Formel I zu verwerfen, da Menthol alsdann kein p-Cymolabkömmling wäre; Formel II enthält die Alkoholgruppe an Kohlenstoffatom 2 gebunden, ist also aus diesem Grunde zu verwerfen. Demnach bleibt von den bisher aufgestellten Formeln nur Formel III übrig, welche mit den bekannten Reaktionen im Einklang steht. Auch ist keine zweite Formel bekannt, welche in gleicher Weise allen Reaktionen und physikalischen Eigenschaften des Menthols genügen würde.

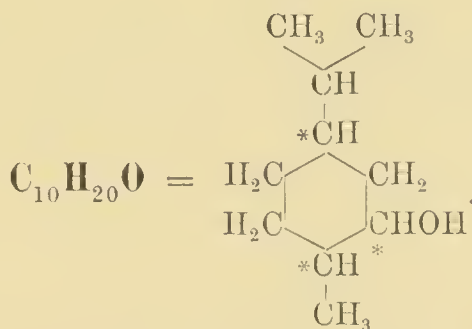
Die **Geschichte** des Menthols greift weit zurück, insofern als man dieses Stearopten des Pfefferminzöls sicher seit Jahrhunderten, namentlich in den ostasiatischen Ländern, abgeschieden hat. Da das deutsche Pfefferminzöl ärmer an Menthol ist, so wurde seine Abscheidung hier erst

besonders bemerkt, als man das amerikanische Pfefferminzöl, das ebenfalls an Menthol reicher ist, in größeren Mengen bezog; nichtsdestoweniger finden wir aus früheren Jahrhunderten auch in Deutschland bereits Notizen über die Ausscheidung eines Stearoptens im Pfefferminzöl; so soll GAUBIUS im Jahre 1771 das Stearopten des Pfefferminzöls bemerkt haben (ROSCOE-SCHORLEMMER, Org. Ch. II, 1197). Die Kenntnis der Eigenschaften des Menthols erstreckt sich naturgemäß zunächst nur auf rein äußere Merkmale, die eigentliche chemische Untersuchung beginnt erst Anfang der dreißiger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, als DUMAS (A. **6**, 252) im Jahre 1833 die ersten Analysen lieferte. Aber erst im Jahre 1839 konnte WALTER (A. **28**, 312) die richtige Bruttoformel $C_{10}H_{20}O$ aufstellen. OPPENHEIM (A. **120**, 350) dürfte alsdann zu Beginn der sechziger Jahre das Menthol zweifellos als Alkohol richtig erkannt haben. Die Beziehung zum Cymol deckten alsdann BECKETT und WRIGHT (J. **1876**, 397) auf; jedoch wurde die sekundäre Alkoholnatur erst in den achtziger Jahren durch MORIYA, ATKINSON und YOSHIDA, sowie BECKMANN und seine Mitarbeiter erwiesen. Alle weiteren geschichtlichen Daten sind bereits bei Besprechung des Vorkommens usw. sowie der Konstitution des Menthols berührt worden. Die Aufklärung der Konstitution des Menthols zusammen mit derjenigen des Pulegons sind die ersten Konstitutionserschließungen der hydriert-cyklischen Reihe. Bis zum Jahre 1892 war kein einziges hierher gehöriges Molekül aufgeklärt. Nach 1892 erfolgte alsdann vielfach die weitere Bestätigung der Konstitution des Menthols sowie besonders das Studium der physikalischen Isomeren und ein Vergleich mit den chemischen Isomeren.

Vgl. Tabelle Menthol S. 56 und 57.

---

p-Menthan-ol(2), Tetrahydrocarveol, Carvomenthol, Hexahydrocarvacrol



Darstellung, Isolierung usw. Dieses Menthanol ist bisher als Bestandteil ätherischer Öle nicht aufgefunden, aber verschiedentlich auf präparativem Wege erhalten worden. So gewann es WALLACH (A. **277** [1893], 130) aus Carvenon; W. fand Sdp. 218—220°, $d_{22} = 0.904$, n_D = 1,4636. Ferner erhielt es v. BAEYER (B. **26** [1893], 822) aus dem Jod-

wasserstoff-Dihydrocarveolacetat durch Reduktion. Vgl. auch KONDAKOW (J. pr. II, **56**, 248 u. **60**, 257), welcher mit seinen Mitarbeitern verschiedene Derivate gewinnt; ebenso KLAGES und KRAITH (B. **32**, 2550). — SEMMLER (B. **27** [1894], 895) stellte das Tetrahydrocarveol durch Reduktion des Carvotanacetons dar. — Das Urethan schmilzt bei 74—75°. — Ferner wurde das Tetrahydrocarveol aus dem n-(α-)Nitrophellandren $C_{10}H_{15}NO_2$ bzw. aus dem n-(α-)Phellandrennitrit durch Reduktion gewonnen (WALLACH und HERBIG, A. **287** [1895], 371). Das Carvomenthol aus Carvenon bzw. aus dem inaktiven Carvotanaceton ist inaktiv, dagegen aktiv aus den Phellandrenabkömmlingen. MARSH und HARTRIDGE (Soc. **73**, 857) geben an: $Sdp._{14}$ = 109—110°, $d_{23,5/4}$ = 0,9128; vgl. dazu BREDT (A. **314**, 388). Behandelt man Carvomenthol analog dem Menthol mit PCl_5 usw., so erhält man ein Chlorid (KLAGES und KRAITH, B. **32**, 2551) vom $Sdp._{20}$ = 85°, d_{18} = 0,935, n_D = 1,46179. Über das Carvomenthylbromid vgl. KONDAKOW und LUTSCHININ (J. pr. II, **60**, 272): d_{21} = 1,1870, $Sdp._{10}$ = 95—99°, n_D = 1,49060; K. und L. sehen die Verbindung als tertiär an, ebenso das Carvomenthylchlorid, welches sie aus i-Carvomenthol durch Behandlung mit bei 0° gesättigter Salzsäure bei 160° oder aus Carvomenthen durch Anlagerung von HCl erhalten: $d_{20/4}$ = 0,9450, $Sdp._{15}$ = 90—95°, n_D = 1,46534. Das Carvomenthylacetat gewinnen K. und L. aus d-Carvomenthol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150°: $d_{22/4}$ = 0,928, $Sdp._{761}$ = 235 bis 238°, n_D = 1,45039, $[\alpha]_D = + 4° 7'$.

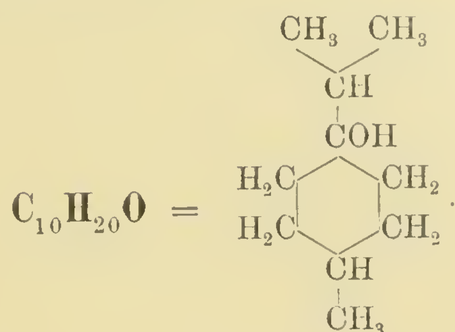
Zu den Halogeniden des Carvomenthols ist zu bemerken, daß das von KLAGES und KRAITH aus dem Carvomenthol gewonnene Chlorid hauptsächlich sekundärer Natur, daß dagegen das bei höherer Temperatur usw. dargestellte Chlorid usw. von KONDAKOW und LUTSCHININ tertiärer Natur sein dürfte. Über die Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$ vom Smp. 101—102° vgl. ebenfalls K. und L. (a. a. O.).

Über weitere Derivate des Carvomenthols vgl. man auch die einzelnen Moleküle, aus denen, wie oben angegeben, dieser Alkohol gewonnen wird.

BRUNEL (Bl. III, **33** [1905], 269) erhält durch Hydrierung des Carvacrols nach SABATIER und SENDERENS ein Hexahydrocarvacrol $C_{10}H_{20}O$, das mit dem i-Tetrahydrocarveol identisch sein müßte. — Erwähnt sei noch, daß, genau so wie es acht optisch aktive Menthole gibt, auch acht Modifikationen des Carvomenthols existieren müssen.

Primäre Menthanole sind bisher nicht erhalten worden; von den **tertiären Menthanolen,** die sämtlich optisch inaktiv sind, sind das p-Menthan-ol(4), p-Menthan-ol(1) und p-Menthan-ol(8) theoretisch möglich; sie alle, namentlich die beiden ersten, sind vielfach künstlich dargestellt, aber in der Natur bisher nicht beobachtet worden.

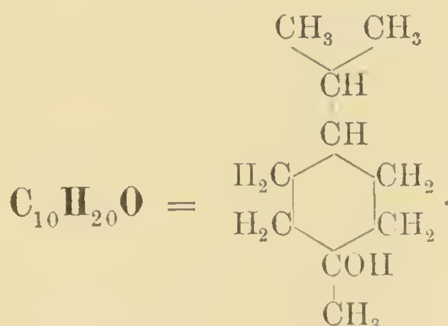
p-Menthan-ol(4), auch „tertiäres Menthol“ schlechthin genannt



Darstellung, Isolierung usw. Für dieses Menthanol haben wir im wesentlichen als Ausgangsmolekül die tertiären p-Menthan-4-halogenide anzusehen. Das Jodid $C_{10}H_{19}J$ z. B. dürfte man aus dem gewöhnlichen sekundären Menthol durch Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure oder durch Anlagerung von HJ an Menthen gewinnen. Reychler und Masson (Bl. III, **15**, 967) lassen auf 1 Teil Menthen 2 Teile Trichloressigsäure $^1/_2$ Stunde lang bei 80° einwirken und verseifen nachher usw.: Sdp.$_{22}$ = 102,5—105°, d_{22} = 0,8999, n_D = 1,45979. Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **60**, 259) stellen das tertiäre Menthanol aus tertiärem Menthyljodid durch Einwirkung von Silberoxyd dar. Aber auch aus dem tertiären Amin kann durch Einwirkung von Silbercyanat und durch Verseifen des gebildeten Isocyanats dieses tertiäre Menthanol gewonnen werden (v. Baeyer, B. **26**, 2270, 2562); man geht vom Jod-4-menthan $\frac{CH_3}{C_3H_7}{>}C_6H_9J$ aus, erhält $\frac{CH_3}{C_3H_7}{>}C_6H_9NH:CO$ und hieraus $\frac{CH_3}{C_3H_7}{>}C_6H_9NH_2$, welches mit salpetriger Säure in das tertiäre Menthanol übergeht. Auch durch Anlagerung von HJ an das gewöhnliche Menthen und Behandeln des Jodids mit Silberacetat usw. resultiert nach v. Baeyer dieses Menthanol als schwach pfefferminzartig riechendes Öl, Sdp.$_{20}$ = 97—101° (B. **26**, 2270).

---

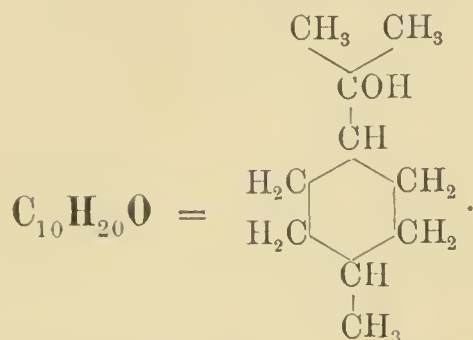
p-Menthan-ol(1), tertiäres Carvomenthol



Darstellung, Isolierung usw. v. Baeyer (B. **26** [1903], 2270) gewinnt dieses Menthanol aus Carvomenthen, indem er HJ anlagert und das ge-

bildete Jod-1-Menthan mittels Silberacetat in das entsprechende Acetat überführt, welches beim Verseifen tertiäres Carvomenthol liefert: $Sdp._{17} = 96-100^0$.

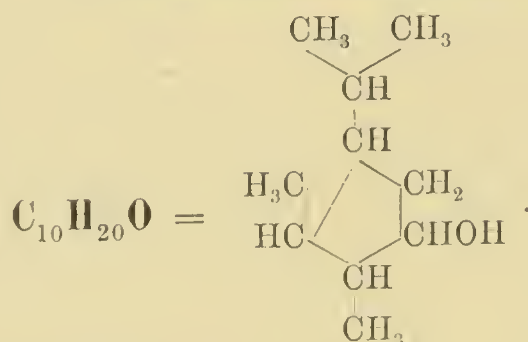
p-Menthan-ol(8)



Darstellung, Isolierung usw. Das tertiäre Menthylamin, das Amino-8-Menthan, wurde von Konowalow (Ж. **36** [1904], 237; C. **1904**, I, 1517) durch Reduktion des zugehörigen Nitromenthans erhalten. Aus diesem Menthylamin dürfte sich das tertiäre zugehörige Menthanol gewinnen lassen; es müßte identisch sein mit der bisher unbekannten Dihydroverbindung des Terpineols vom Smp. 35⁰ (vgl. v. Baeyer, B. **26**, 2271).

α_2) Pentanole

Tetrahydroisothujylalkohol

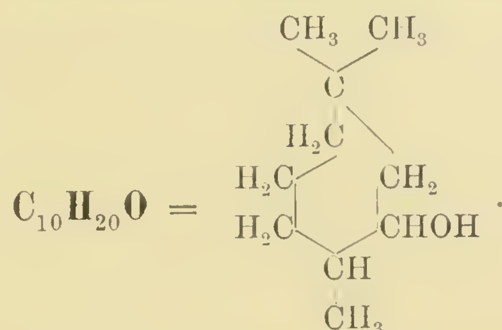


Darstellung, Isolierung usw. Durch Ringaufspaltung mittels Schwefelsäure resultiert aus dem Tanaceton das Isothujon, von welchem Semmler nachwies, daß es einen Fünfring enthält. Durch Reduktion dieses Ketons mit Natrium und Alkohol gelangte Wallach (A. **286** [1895], 104) zum Dihydroisothujol: Sdp. 211—212⁰, $d_{20} = 0{,}9015$, $n_D = 1{,}46306$; über weitere Derivate vgl. Tanaceton.

Pentanole $C_{10}H_{20}O$ sind auch verschiedentlich aus Derivaten des Kampfers, so aus der Kampfolsäure, und aus jener des Fenchons gewonnen worden (vgl. diese beiden Bestandteile).

α_3) Heptanole.

Tetrahydroeucarveol = Trimethyl-(1, 4, 4)-cykloheptanol (2)



Das Eucarvon wurde von v. Baeyer dargestellt (vgl. Carvon); von v. B. wurden auch Reduktionen dieses Moleküls ausgeführt. Wallach (A. **339** [1905], 94) schlägt für das Eucarvon eine siebengliedrige Ringformel vor und spricht es als Trimethyl-(1, 4, 4)-cykloheptadiën-$\Delta^{5,7}$-on(2) an; W. reduziert das Eucarvon mit Natrium und Alkohol direkt zum Tetrahydroeucarveol: Sdp. 219—220°; sein Phenylurethan schmilzt bei 74—75°. Über weiteres vgl. Carvon.

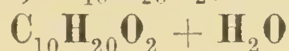
b) Hydriert-cyklische Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen der Formel $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n}O_3$ usw. (mehrwertige Menthanole).

Die mehrwertigen Alkohole, welche sich vom p-Menthan oder m-Menthan (Derivate des o-Menthans existieren nicht) ableiten, sind wohl bekannt, meistens aber nur auf künstlichem Wege dargestellt worden.

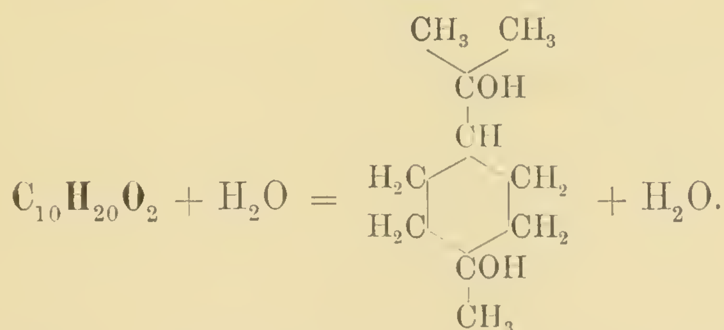
Zweiwertige Alkohole $C_{10}H_{20}O_2$.

Theoretisch sind eine ganze Anzahl p- und m-Menthandiole möglich und leicht abzuleiten. In der Natur ist als ein Bestandteil ätherischer Öle bisher nur ein einziges angetroffen worden, und zwar das

258. p-Menthan-diol(1, 8) $C_{10}H_{20}O_2$, Terpin bzw. Terpinhydrat



$C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$



Vorkommen, Darstellung usw. Das Terpin ist zweifellos als ein Glykol anzusehen, welches vom Menthan deriviert. Es muß dahingestellt bleiben,

ob dieses Glykol, welches mit Wasser als Terpinhydrat schön kristallisiert auftritt, von Hause aus in ätherischen Ölen vorkommt, oder ob es erst in den ätherischen Ölen sich durch Wasseranlagerung, besonders an Pinen bei Gegenwart von geringen Mengen organischer Säuren, bildet. Zweifellos ist es häufig mit dem Sobrerol, dem Pinolhydrat, einem zweiwertigen ungesättigten Alkohol, der als Δ^1-p-Menthen-diol(6, 8) aufzufassen ist, verwechselt worden. Über das Vorkommen des Terpinhydrats lesen wir bei GERHARDT (GRH. III, 643): „Ce composé, qui ressemble au camphre par ses caractères extérieurs, se dépose souvent dans l'essence de térébenthine humide, surtout quand elle est soumise à l'action d'un grand froid."

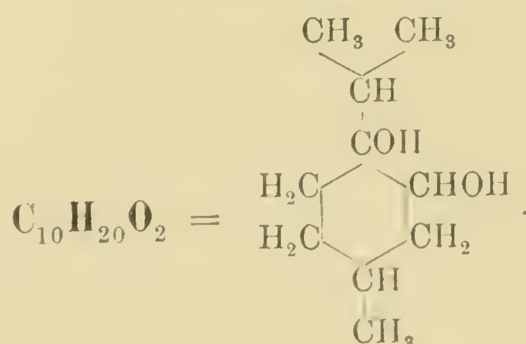
Es sei hier nur erwähnt, daß BUCHNER (Repertorium für Pharm. **22**, 425) und BLANCHET (A. **7**, 167) im Wacholderbeeröl ein Stearopten beobachteten, welches nach der Beschreibung Terpinhydrat gewesen sein könnte. DUMAS u. PÉLIGOT (A. **14**, 75; A. ch. II, **57** [1834], 335) untersuchten Kristalle, welche sich im Terpentin-, Basilicum- und in einem Cardamomenöl fanden, deren Analyse ebenfalls auf $C_{10}H_{22}O_3$ stimmt. VOGET lehrte 1827, ebenso WIGGERS 1840 (A. **33**, 358) diese Substanz durch Einwirkung von Säuren auf Terpentinöl gewinnen.

Da das Terpin mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig ist, so dürfte es in den meisten Fällen erst nachträglich in Terpentin-usw.-ölen entstehen. DUMAS (Handbuch **7** [1846], 35) sagt: „Man weiß, daß diese Verbindung entsteht, wenn wasserhaltiges Terpentinöl sich selbst überlassen wird, und besonders wenn die Temperatur niedrig ist, daher man im Winter beobachtet, daß die Flaschen, worin man das Öl aufbewahrt, sich damit überziehen; indessen ist die Menge der auf diese Art erhaltenen Substanz immer ziemlich geringe." Man muß jedoch auch hierbei im Auge behalten, ob nicht auch in diesem Falle eine Verwechselung mit Sobrerol stattgefunden hat.

Aus diesen Gründen sind das Terpin bzw. Terpinhydrat mit allen ihren Eigenschaften an andern Stellen dieses Werkes ausführlich beschrieben worden (vgl. besonders Pinen und Terpineol); ferner vergleiche man daselbst auch das cis- und trans-Terpin. Das Anhydrid des Terpins, welches durch Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen entsteht, ist das Cineol, welches ebenfalls als besonderer Bestandteil abgehandelt wird.

---

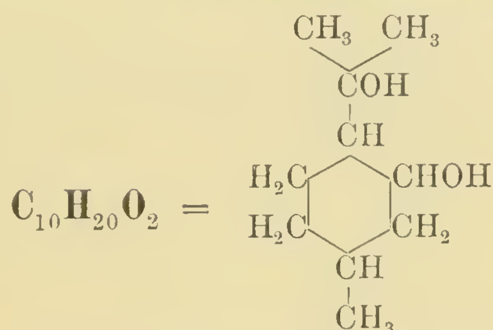
p-Menthan-diol(3, 4)



Dieses Glykol ist bereits erwähnt worden; es wurde von WAGNER (B. **27** [1894], 1640) und TOLOTSCHKO (B. **28** [1895], Ref. 926) durch Oxydation des Δ^3-Menthens erhalten: Smp. 76,5—77°; nähere Angaben vgl. unter Menthen.

p-Menthan-diol(3, 8)

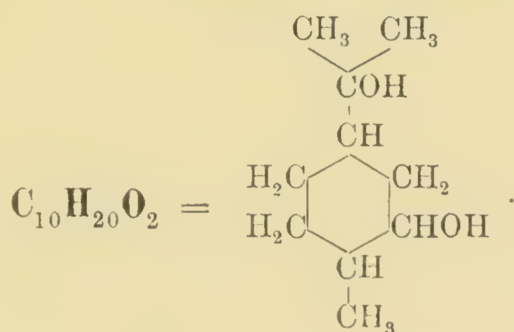
$C_{10}H_{20}O_2$ =



ist ein Derivat des Isopulegols und von BARBIER und LÉSER (C. r. **124** [1897], 1308) aus dem Citronellal (vgl. dieses) durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure gewonnen worden; ferner wurde es dargestellt von SEMMLER (B. **38** [1905], 148) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diamino-3,8-menthan: $Sdp._{10}$ = 144—145°, Smp. 81—81,5°.

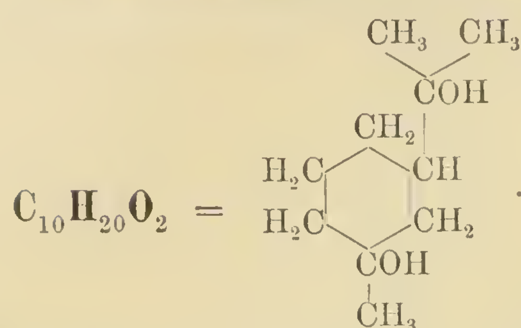
p-Menthan-diol(2, 8)

$C_{10}H_{20}O_2$ =



Dieses Glykol wird aus dem Dihydrocarveol durch Einwirkung von ca. 50%iger Schwefelsäure erhalten; vgl. RUPE und SCHLOCHOFF (B. **38** [1905], 1722); die Genannten gewinnen zwei Glykole vom Smp. 112—113° bzw. 103—104°. Aus dem rohen Dioxy-Menthan wird das Dihydropinol dargestellt; weitere Angaben über alle diese Verbindungen s. in der Originalarbeit und unter Dihydrocarveol. — Ein hierzu gehöriges Glykol gewannen v. BAEYER und HENRICH aus dem Dihydrocarveol durch BrH usw.: Smp. 110,5—112° (B. **28** [1895], 1589).

m-Menthan-diol(1, 8), m-Terpin



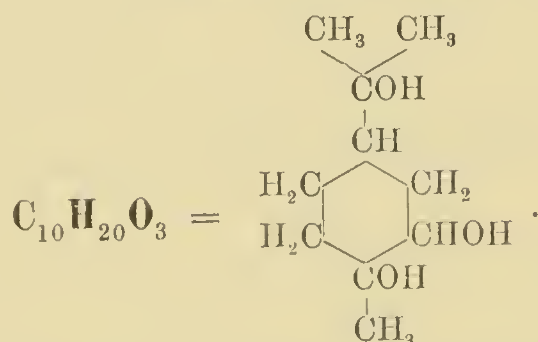
v. Baeyer (B. **27** [1894], 3490) ließ auf Carvestrendihydrobromid Silberacetat einwirken, verseifte das gebildete Diacetat und gewann ein Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das bei 127° schmolz, und das v. B. als m-Terpin ansieht (vgl. Sylvestren).

Dreiwertige Alkohole $C_{10}H_{20}O_3$.

Diese Alkohole lassen sich durch Oxydation einwertiger ungesättigter Alkohole $C_{10}H_{18}O$ genau so darstellen, wie die Glykole durch Oxydation der einfach ungesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ entstehen.

---

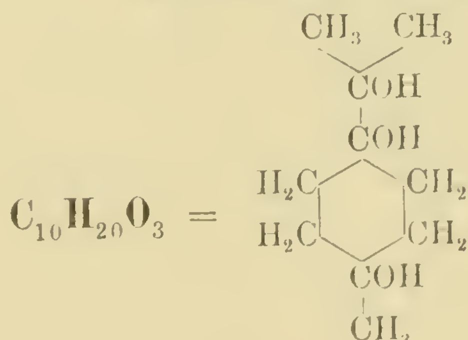
p-Menthan-triol(1, 2, 8)



Es ist dieses Glycerin ein Derivat des festen Terpineols vom Smp. 35° (vgl. dieses): Smp. 121—122°, es siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°, geht durch Oxydation in das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Smp. 65° über; durch Wasserabspaltung entsteht aus diesem dreiwertigen Alkohol Carvenon.

---

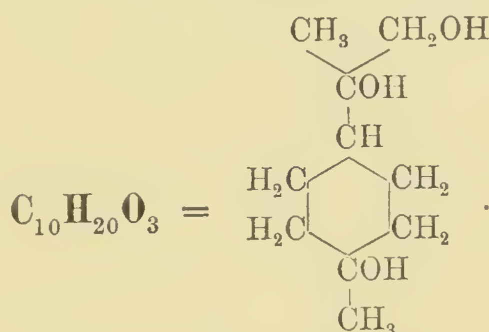
p-Menthan-triol(1, 4, 8)



erhielt v. Baeyer (B. **28** [1895], 2296) durch Oxydation des tertiären $\Delta^{4(8)}$-p-Menthen-ol-1 (vgl. Terpinolen): Smp. 110—112°; es liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Cymol.

p-Menthan-triol (1, 8, 9)

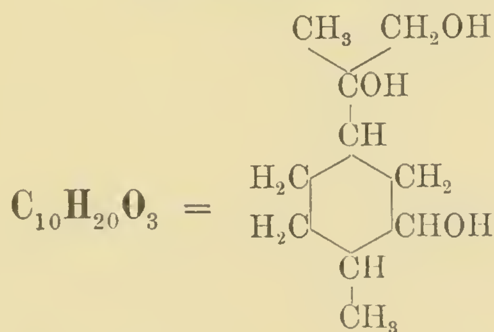
$C_{10}H_{20}O_3$ =



Stephan und Helle (B. **35** [1902], 2147) stellen dieses Glycerin durch Oxydation des festen Terpineols vom Smp. 32—33° dar (vgl. Pinen, Limonen und Terpineol), welches ein $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen-ol(1) ist: Smp. 118,5°; es liefert bei der Oxydation mit Chromsäure p-Methyl-Tetrahydroacetophenon $C_9H_{14}O$ usw.

p-Menthan-triol (2, 8, 9)

$C_{10}H_{20}O_3$ =



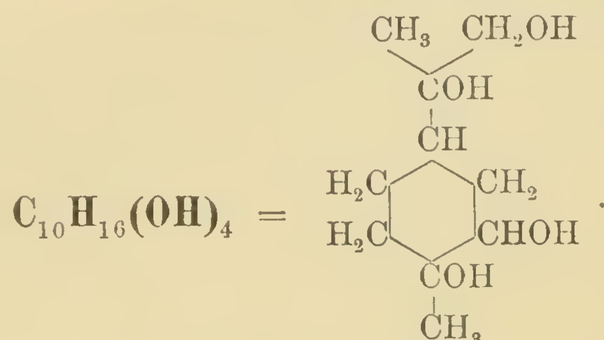
gewann zuerst Wallach (A. **275** [1893], 155 und **277**, 151) durch Oxydation des Dihydrocarveols, welches ein $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen-ol(2) darstellt. Tiemann und Semmler (B. **28** [1895], 2141) bauten dieses Molekül weiter ab und gelangten dabei zur m-Oxy-p-Toluylsäure (vgl. Carvon und Dihydrocarveol).

Vierwertige Alkohole $C_{10}H_{16}(OH)_4$.

Auch die vierwertigen Alkohole werden durch Oxydation ungesättigter Verbindungen, und zwar entweder der Terpene mit zwei doppelten Bindungen oder der einfach ungesättigten Glykole, gewonnen. Wegen der

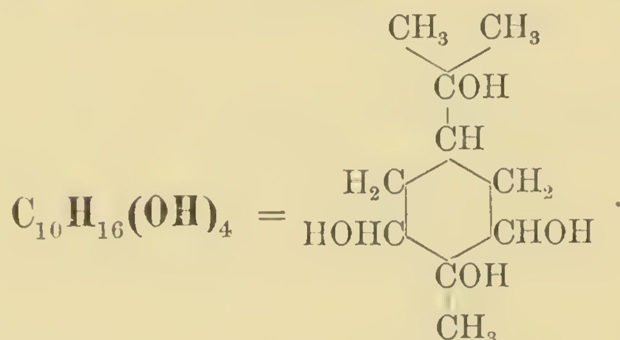
vielen möglichen stereoisomeren Formen kristallisieren diese Alkohole schwer, eine Eigenschaft, die wir auch bereits bei den Glycerinen und Glykolen hervorheben mußten. Aus diesem Grunde ist es bisher erst gelungen, von den Terpenen aus einen Erythrit zu erhalten, und zwar aus dem Limonen den

Limonerythrit, p-Menthan-tetrol(1, 2, 8, 9)



Wagner (B. **23** [1890], 2315) oxydierte das Limonen (vgl. Bd. II, S. 350) mit $KMnO_4$ und erhielt einen Erythrit $C_{10}H_{20}O_4$: Smp. 191,5—192°.

Sobrerythrit, p-Menthan-tetrol(1, 2, 6, 8)



Wagner und Ginzberg (B. **23** [1890], 2315) oxydierten Sobrerol oder Pinolhydrat (vgl. Pinen) mit $KMnO_4$ und gewannen einen Erythrit, der bei 155,5—156° schmolz und durch Oxydation Terpenyl-, wenig Terebin- und außerdem Essigsäure lieferte. Ein Anhydrid dieses Sobrerythrits stellt das Pinolglykol $C_{10}H_{16}O(OH)_2$ dar (vgl. Pinen) (Wallach, A. **268** [1892], 223; **259**, 311; **281**, 148): Smp. 125°; dieses Pinolglykol wurde aus dem Pinoldibromid erhalten, während Wagner (B. **27** [1894], 1645) ein physikalisch isomeres Pinolglykol durch direkte Oxydation des Pinols darstellte: Smp. 129°.

2. Hydriert cyklische Alkohole der Formel $C_nH_{2n-2}O$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_3$ usw.

Auch bei dieser allgemeinen Bruttoformel haben wir es ausschließlich mit Alkoholen zu tun, die zehn Kohlenstoffatome aufweisen; wir können

auch hier diese Alkohole mit zehn Kohlenstoffatomen je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen in ein-, zwei-, drei- usw.-wertige Alkohole einteilen.

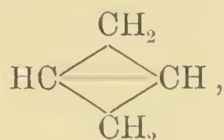
a) Einwertige Alkohole der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$.

Dieser allgemeinen Formel nach haben wir es mit monocyklischen oder bicyklischen Molekülen zu tun; im ersteren Falle müssen sie eine doppelte Bindung enthalten, im zweiten Falle gesättigt sein, genau so wie wir Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ kennen gelernt haben, die monocyklisch — einfach ungesättigt oder bicyklisch — gesättigt sind; ich erinnere an die monocyklisch — einfach ungesättigten Menthene $C_{10}H_{18}$ und die bicyklisch — gesättigten Kohlenwasserstoffe Kampfan, Isokampfan usw. Es wird im folgenden dieselbe Einteilung der hierher gehörigen Alkohole befolgt werden wie bei den Kohlenwasserstoffen. Es sollen zuerst die bicyklischen Verbindungen abgehandelt werden, alsdann die monocyklischen, einmal aus historischem Grunde, alsdann weil wir verschiedene Übergänge von dieser in jene Gruppe kennen, dagegen die Übergänge im umgekehrten Sinne nur sehr selten sind.

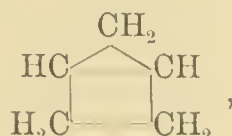
α) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

Wie wir bei den Kohlenwasserstoffen sahen, können Kohlenstoffringe miteinander kombiniert werden, d. h. sie können ein oder mehrere Kohlenstoffatome miteinander gemeinsam haben. Es scheiden für die Bestandteile der ätherischen Öle bisher diejenigen Verbindungen aus, die nur ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben, die wir zu den spirocyklischen Verbindungen nach der Nomenklatur von v. Baeyer rechnen müssen. Es bleiben demnach auch für die Alkohole nur diejenigen kombinierten doppelkernigen Verbindungen übrig, welche zwei oder mehr Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Auch eine Kombination von drei Kohlenstoffringen scheidet für die Alkohole mit 10 Kohlenstoffatomen aus. —

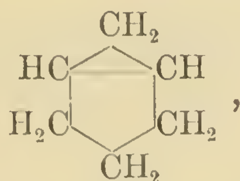
Zur Einteilung des Stoffes ist folgendes zu erwähnen. Kombinieren wir einen Dreiring mit einem Dreiring, so ist nur folgende Anordnung möglich:



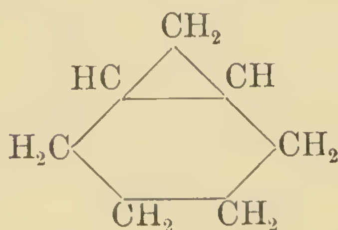
d. h. es resultiert ein Kohlenwasserstoff, den wir als ein Bicyklo-tetran bezeichnen, indem wir den Ausdruck „Bicyklo“ verbinden mit demjenigen Kohlenwasserstoff, der sich ergibt, wenn wir alle an der Ringbildung direkt beteiligten Kohlenstoffatome zählen. Kombinieren wir einen Dreiring mit einem Vierring, so kann dies in folgender Weise geschehen:



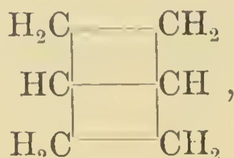
man erhält also ein Bicyklo-pentan. Bei der Kombination eines Dreirings mit einem Fünfring entsteht das Bicyklo-hexan:



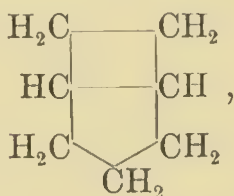
eines Dreirings mit einem Sechsring das Bicyklo-heptan:



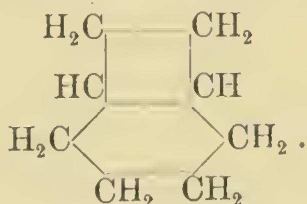
usw. Kombinieren wir einen Vierring mit einem Vierring, so ergibt sich das Bicyklo-hexan:



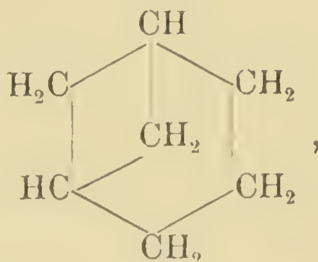
einen Vierring mit einem Fünfring, so entsteht ein Bicyklo-heptan:



einen Vierring mit einem Sechsring, so resultiert z. B. ein Bicyklo-oktan:



Wir können jedoch auch einen Vierring mit einem Sechsring in der Weise kombinieren, daß beide Ringe mehr als zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, z. B. in folgender Weise:

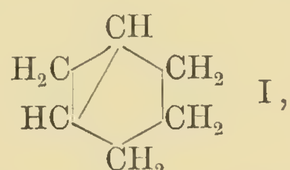


wobei dann ebenfalls ein Bicyklo-heptan entsteht. Bei der Besprechung der Terpene sahen wir, daß wir in jedem bicyklischen System zwei Kohlenstoffatome haben müssen, die mindestens tertiär sind, und die beiden kombinierten Ringe gemeinsam sein müssen. Diese beiden Kohlenstoffatome sind nun

dreimal miteinander verbunden, entweder einmal direkt und zweimal durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome, oder nicht direkt und dreimal durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome; derartige Kohlenstoffatome, welche die indirekte Verbindung vermitteln, nennen wir Brückenkohlenstoffatome und die Summe der Kohlenstoffatome, welche diese indirekte Verbindung vermitteln, eine Brücke. Bei der direkten Verbindung von zwei Kohlenstoffatomen haben wir demnach keine Brücke; wir bezeichnen diese Verbindung mit 0; wird die indirekte Verbindung durch ein Kohlenstoffatom vermittelt, so besteht die Brücke aus diesem Kohlenstoffatom allein, sie erhält die Zahl 1, sind zwei Kohlenstoffatome hieran beteiligt, die Zahl 2 usw. Mit Hilfe dieser Definitionen ist jedes bicyklische System zu bezeichnen, die einzelnen Brückenzahlen bilden die Charakteristik des bicyklischen Systems. Für die Bezeichnung der Stellung der einzelnen Kohlenstoffatome in einem bicyklischen System ist noch einmal zu betonen, daß wir das eine der beiden sog. tertiären Kohlenstoffatome mit 1 bezeichnen, dann zuerst die längste Brücke durchlaufen, alsdann die mittlere und schließlich die kürzeste unter Überspringung des Anfangspunktes.

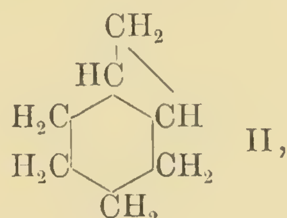
Jedoch können wir bei den hier vorliegenden Alkoholen von der Bezeichnung mit Zahlen in dieser Reihenfolge absehen, da ein Irrtum ausgeschlossen ist; wir bezeichnen vielmehr die einzelnen Kohlenstoffatome mit denjenigen Zahlen, die ihm in dem zugehörigen Menthan zukommen, wenn man sich das bicyklische System an der betreffenden Brücke aufgespalten denkt.

Von allen hierher gehörigen bicyklischen Systemen interessieren uns die Kombination eines Dreirings mit einem Fünfring:



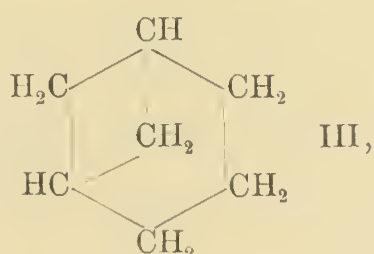
I,

die Kombination eines Dreirings mit einem Sechsring:



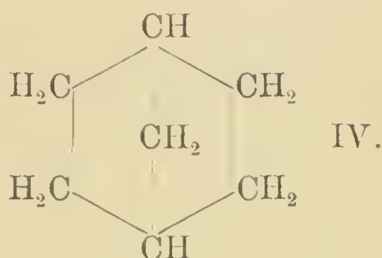
II,

die Kombination eines Vierrings mit einem Sechsring, wobei beide Ringe eine Brücke von einem Kohlenstoffatom gemeinsam haben:



III,

ferner die Kombination zweier Fünfringe, wobei ebenfalls ein bicyklisches System entsteht, welches eine Brücke von einem Kohlenstoffatom besitzt:



IV.

Dem System I gehören der Tanacetylalkohol, das Tanaceton, Tanaceten, Sabinen usw. an, dem System II das Caron usw., dem System III das Pinen usw., dem System IV die verschiedenen Pentoceantypen, so der Kampfertypus mit dem Borneol, Kampfer, Bornylen, der Kampfentypus mit dem Kampfen, Kampfenilon, Fenchon, der Isofenchontypus usw.

Wiederum aus Zweckmäßigkeitsgründen werden auch bei den sauerstoffhaltigen bicyklischen Verbindungen zuerst die Bicyklo-heptane (IV), alsdann die Bicyklo-heptane (III), drittens die Bicyklo-heptane (II) und schließlich die Bicyklo-hexane (I) besprochen.

Indem wir den niedrigsten Ring dieser einzelnen Systeme als besonders charakteristisch annehmen, bezeichnen wir System IV auch als Pentoceansystem, System III als Tetroceansystem, System II und I als Trioceansysteme.

Über die Synthesen bicyklischer Verbindungen sei vorausgeschickt, daß wir in der allgemeinen organischen Chemie folgende als die wichtigsten haben (vgl. besonders hierüber auch Perkin, Vortrag, B. **35**, 2091):

1. Analog der Ketonbildung bei der Destillation der Kalksalze zweibasischer Säuren können wir, wenn von geeigneten monocyklischen Dicarbonsäuren ausgegangen wird, durch trockne Destillation der Kalk- oder Bleisalze z. B. ein bicyklisches Keton gewinnen. So führte Haller im Jahre 1887 (Revue scientifique, Oktober 1887 und C. r. **122** [1896], 446) eine partielle Synthese des Kampfers aus, indem er von der Homokampfersäure ausging; vgl. ebenso Bredt und Rosenberg (A. **289** [1896], 1), ferner Komppa und Hirn (B. **36** [1903], 3610).

2. Auch durch Wasserabspaltung bzw. Halogenwasserstoffabspaltung läßt sich eine Ringschließung durchführen; so gelangte v. Baeyer (B. **27** [1894], 1915) vom Dihydrocarvonbromhydrat zum Caron, Rabe und Weilinger (B. **36** [1903], 234) vom Chlortetrahydrocarvonylacetessigester aus zum Eucarvon.

3. Auch die Claisensche Reaktion aus o-Phtalsäureester mit Fettsäureestern in Gegenwart von Natriumäthylat führt zur Ringschließung (vgl. Wislicenus, A. **246** [1888], 347 und **252** [1889], 72).

4. Curtius und Buchner (B. **18** [1885], 2377) stellten Cyklopropanderivate her durch Einwirkung von Diazoessigester z. B. auf Benzol, wobei, wie Braren und Buchner (B. **33**, 684; **33**, 3454 und **34**, 982) nachwiesen, Norcaradiëncarbonsäure entsteht usw.

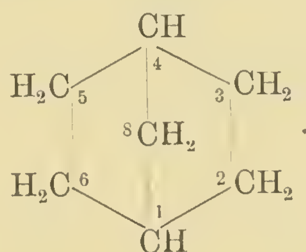
5. Rabe (B. **31**, 1896; **36**, 225), sowie R. und Weilinger (B. **37**, 1667) kondensierten Cyklohexenone mit Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat zu bicyklischen Ketonalkoholen (vgl. Carvon).

6. Knoevenagel (B. **36**, 2136) gelangte zu Kohlenstoffringen, indem er von aliphatischen Bis-diketonen ausgeht usw.

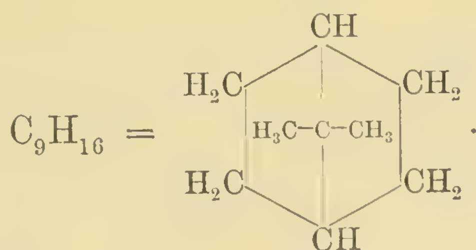
Zu diesen Synthesen ist zu erwähnen, daß sie zu in der Natur vorkommenden bicyklischen Alkoholen, Ketonen usw. bisher selten geführt haben. Wir kennen noch nicht den Weg, den die Pflanze einschlägt, um bicyklische Verbindungen herzustellen; es hat jedoch große Wahrscheinlichkeit für sich, daß sie diese Synthese von den monocyklischen Terpenalkoholen, -ketonen aus mit ganz gelind Wasser abspaltenden Mitteln, wie wir sie im Laboratorium nicht anwenden, durchführt; vielleicht geht die Synthese auch in der Pflanze direkt von aliphatischen Verbindungen aus vor sich.

α_1) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ des Pentoceansystems.

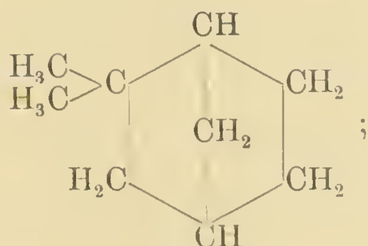
Dem Pentoceansystem liegt folgendes Bicyklo-heptan zugrunde:



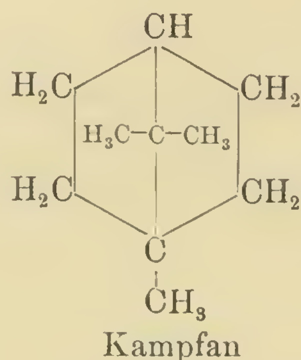
Durch Substitution der einzelnen Wasserstoffatome in diesem System kommen wir zu verschiedenen Typen des Pentoceansystems. Ersetzen wir die beiden an das Brückenkohlenstoffatom 8 gebundenen Wasserstoffatome — bei dieser Numerierung wird bezug genommen auf die Aufspaltung des Systems in Menthanderivate — durch zwei Methylgruppen, so kommen wir zu folgendem Kohlenwasserstoff



Dieser Kohlenwasserstoff wird von mir mit dem Trivialnamen „Norkampfan" bezeichnet. Findet die Substitution der Wasserstoffatome durch Methylgruppen in anderer Weise statt, so gelangen wir zu einem anderen Typus, so z. B. folgendem:

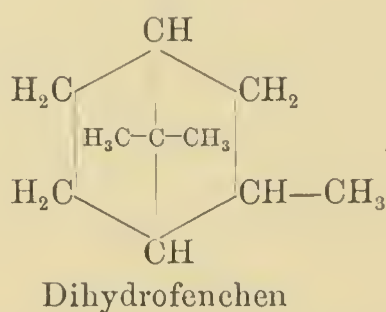


diesen Kohlenwasserstoff bezeichnen wir als gehörig zum Norisokampfan-, Norfenchan-, Norisofenchantypus. Von dem Norkampfan und Norisokampfan leiten sich durch Ersatz von H durch CH_3 Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ ab, die voneinander verschieden sein müssen. Wir kommen zum Kampfantypus, wenn wir den an C_1 gebundenen Wasserstoff substituieren, dagegen zu einem anderen Kohlenwasserstoff, wenn wir Wasserstoff substituieren, der an C_2 gebunden ist:



Kampfan

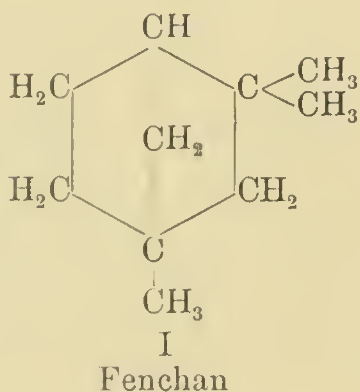
und



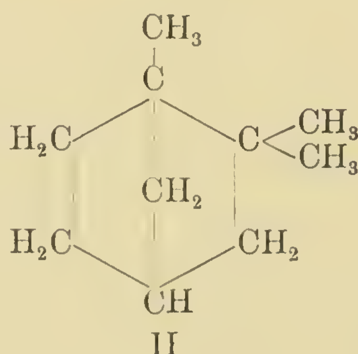
Dihydrofenchen

Letzteren Kohlenwasserstoff bezeichnen wir als „Dihydrofenchen" aus später auseinanderzusetzenden Gründen.

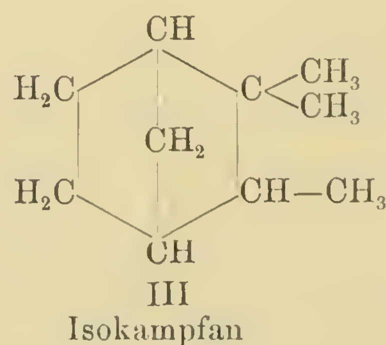
Findet im Norisokampfan Substitution durch eine Methylgruppe statt, so haben wir folgende fünf Möglichkeiten:



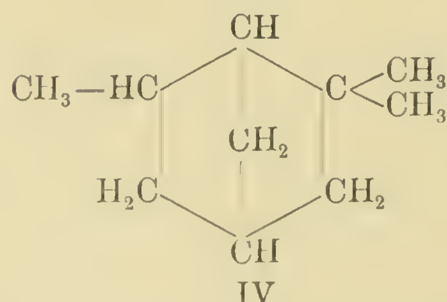
I
Fenchan



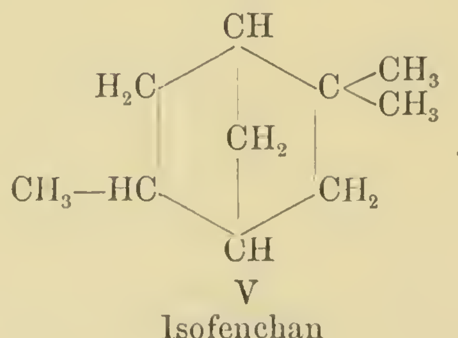
II



III
Isokampfan



IV



V
Isofenchan

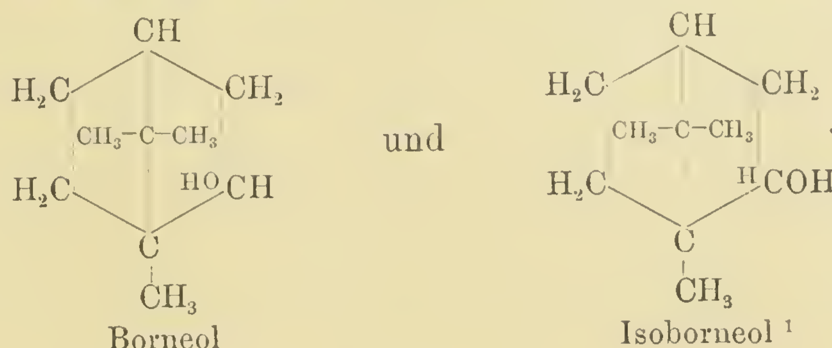
Von diesen fünf Methyl-Norisokampfanen scheiden II und IV aus, da sie bisher nicht als Muttersubstanzen bicyklischer Verbindungen erkannt wurden, I wird als Fenchan-, III als Isokampfan- und V als Isofenchantypus bezeichnet.

Den Aminen, Alkoholen, Chloriden, Ketonen usw., denen wir in dem Pentoceansystem begegnen werden, liegt einer dieser vollständig hydrierten fünf Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, das Kampfan, Dihydrofenchen, Fenchan,

Isokampfan oder Isofenchan zugrunde; diese fünf leiteten sich sämtlich ab von dem Norkampfan bzw. Norisokampfan, welche beide wiederum dieselbe Muttersubstanz, und zwar dasselbe Bicyklo-heptan, besitzen.

---

259. Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ des Kampfantypus.



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Borneol gehört zweifellos zu denjenigen Bestandteilen ätherischer Öle, die mit am längsten bekannt sind. Für die Gewinnung der einzelnen Bestandteile eines Rohöls in früherer Zeit haben wir zwei Wege zu unterscheiden, entweder kristallisieren aus den Ölen schon bei gewöhnlicher Temperatur Anteile aus oder aber diese Ausscheidung findet bereits in der Pflanze selbst statt. Anfangs sah man diese auskristallisierenden Körper als Salze an, aber bereits Neumann (Philos. Transact. **1719** und **1734**) betrachtete die festen Ausscheidungen als Kampfer. Spätere Forscher, so Brown im Jahre 1725 und Geoffroy im Jahre 1727 glaubten die aus ätherischen Ölen sich ausscheidenden festen Bestandteile als flüchtige Salze ansehen zu müssen. Den Namen Kampfer nahm man her von jenen beiden im Altertum im Handel erscheinenden Naturprodukten, die wir heute als gewöhnlichen oder Laurineenkampfer bzw. als Borneokampfer bezeichnen. Es sei vorausgeschickt, daß das Keton Laurineenkampfer $C_{10}H_{16}O$ von einer Lauracee *Laurus Camphora* geliefert, dagegen der Alkohol Borneokampfer aus dem Borneokampferbaum *Dryobalanops aromatica* Gaertn. gewonnen wird.

Beide Verbindungen, sowohl das Keton, als auch der Alkohol, sind zweifellos in früheren Jahrhunderten vielfach verwechselt worden. Der Kampferbaum wächst besonders auf dem asiatischen Festlande, so namentlich in China, aber auch auf den Inseln, die an der Ostküste Asiens liegen, wie auf Hai-nan, Formosa und überhaupt auf den japanischen Inseln, während der Borneokampferbaum vorzüglich auf den Inseln, welche südlich Asiens liegen, namentlich auf Sumatra und Borneo, vorkommt. In Asien sind den einheimischen Völkerschaften sowohl der Kampfer, als auch das Borneol sicher schon lange vor unserer Zeitrechnung bekannt gewesen. Die Griechen und Römer, überhaupt die Völker der Mittel-

---

[1] Das Isoborneol ist hier als ein dem Borneol strukturidentischer, stereoisomerer Alkohol entwickelt worden (vgl. Kampfen).

meerländer werden mit der Kampferarten zweifellos erst nach Beginn unserer Zeitrechnung bekannt; auch in den Schriften der Inder usw. finden wir diese Kampfer spät erwähnt. Die erste schriftliche Kunde überhaupt dürfte von Aëtius aus Amida in Mesopotamien im 6. Jahrhundert erwähnt worden sein (Aëtii ab Amida medici graeci ex veteribus medicinae Tetrabiblos. Ed. Froben. Basileae. **1542**, 926), welcher Kafura als Arzneimittel erwähnt (Kampfer heißt arabisch „Kafur“, ein Name, welcher ev. von Kapura, das im Sanskrit weiß bedeutet, hergeleitet wird). Da jedoch der Kampfer aus Kaïsur, dem heutigen Sumatra, stammte, so dürfte das Produkt ev. Borneol gewesen sein. Später lernten arabische Kaufleute und Ärzte die beiden verschiedenen Kampfersorten voneinander unterscheiden, als sie persönlich in die Produktionsgebiete kamen. Auch der bei der Plünderung des Sassaniden-Palastes im Madaïn am Tigris im Jahre 636 von dem Kalifen Omar neben Ambra, Moschus und Sandelholz gefundene Kampfer dürfte Borneokampfer gewesen sein. Marco Polo 1254—1324 wurde im 13. Jahrhundert mit dem Borneokampfer auf Borneo und Sumatra bekannt (Yule, Book of Ser Marco Polo. London **1871**, II, 185). — Während der Borneokampfer überhaupt nicht oder nur selten wegen seines hohen Preises nach Europa kommt, war der Laurineenkampfer bei den Arabern, in Italien bereits im 11. Jahrhundert und in Deutschland im 12. Jahrhundert im Gebrauch. Über den Ursprung des Kampfers — es handelt sich hierbei im wesentlichen um den Laurineenkampfer — war man lange Zeit im Zweifel; Agricola (1490—1545) glaubte in ihm ein Erdharz zu sehen. Erst später wird man sich darüber klar, daß man es mit einem Pflanzenprodukt zu tun hat, zumal, nachdem es gelungen war, die beiden Kampfer auch aus den ätherischen Ölen selbst abzuscheiden. Über die Gewinnung des Borneokampfers vgl. weiter unten; folgende geschichtliche Angaben über sein natürliches Vorkommen und die künstliche Darstellung seien vorausgeschickt.

Virey (A. **5**, 316) beschäftigt sich mit der Abstammung des Kampfers von Borneo und stellt fest, daß er weniger flüchtig sei, als der gewöhnliche Kampfer und bringt ferner einige geschichtliche Daten, woraus zu ersehen ist, daß das Borneol ein den Chemikern seit langer Zeit bekannter Körper war. — Jedoch chemische Reaktionen, wie mit dem Kampfer, welchen Libavius nach Angaben in seiner „Alchymia“ (1595) bereits in Salpetersäure auflöste, und welchen Kosegarten (Diss. de camphora et partibus quae eam constituunt) im Jahre 1785 mit Salpetersäure zu einer neuen Säure, die später als Kampfersäure bezeichnet wurde, oxydierte, wurden mit dem Borneol nicht angestellt. Ferner, während Dumas für den Kampfer im Jahre 1833 zweifellos die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ feststellte, konnte man die Formel für den Borneokampfer erst später aufstellen. — Vgl. auch Martius (A. **25**, 305 und **27**, 44), welcher eine sehr ausführliche Beschreibung des Kampferbaumes, sowie der Gewinnung des Borneokampfers bzw. des Borneokampferöls bringt; die Eingeborenen nennen diesen Kampfer „Capuhr Barruhs“. Auch bringt M. einige Notizen chemischen

Inhalts sowohl über den Borneokampfer, als auch über das Öl, indem er Salpeter-, Schwefelsäure, Alkalien, Ammoniak usw. einwirken ließ; M. hält den festen Bestandteil des Borneokampferöls für identisch mit dem Laurineenkampfer.

Erst PELOUZE untersuchte im Jahre 1840 (C. r. **11**, 365; A. **40**, 326) das ätherische Öl und den Kampfer von *Dryobalanops Camphora*; auch er ist der Meinung, daß die älteren Bäume mehr Borneokampfer, die jüngeren mehr Öl enthalten; er gibt für Borneol den Smp. 198° an, den Sdp. 212°; die Analysen deuten auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ hin. Durch Einwirkung von P_2O_5 gewinnt er aus dem Borneol einen neuen „mit dem Terpentinöl oder den Camphenen isomeren Kohlenwasserstoff“ $C_{10}H_{16}$ und Wasser. Der „flüssige Borneokampfer“ siedet gegen 165° und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Kohlenwasserstoff, den man durch Behandlung des festen Kampfers mit P_2O_5 erhält, er absorbiert ebensoviel Chlorwasserstoffgas wie das Terpentinöl, an der Luft soll er Sauerstoff aufnehmen und in $C_{10}H_{16}O_2$ übergehen. PELOUZE ist der Meinung, daß der feste Borneokampfer aus dem flüssigen durch Wasseraufnahme entstehe. Alsdann gibt PELOUZE Versuche an, aus dem Borneokampfer durch Oxydation den Laurineenkampfer zu gewinnen, der bis dahin auf künstlichem Wege nicht dargestellt worden war; er erhält weiße, amorphe Flocken, „die mit dem Geruch und allen Eigenschaften des gewöhnlichen Camphors begabt sind“.

Parallel mit diesen Untersuchungen über den Borneokampfer bzw. das Borneokampferöl gehen die Untersuchungen von GERHARDT und CAHOURS (A. **38** [1841], 69), sowie von GERHARDT (A. **45** [1843], 29); letztere Arbeit ist betitelt: „Zusammensetzung des Baldrianöls; Valerian- und Camphorreihe“. ETTLING (A. **9**, 40) und KRAUSS (LOEWIG, Chemie der org. Verbind. II, 45) hatten das ätherische Öl des Baldrians bereits untersucht, ohne zu durchsichtigen Resultaten gekommen zu sein. G. und C. stellen fest, daß das Baldrianöl aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehe. „Der Kohlenwasserstoff des Baldrianöls ist das wahre Camphogen $C_{10}H_{16}$, seine Umwandlung in Camphor geht so rasch vor sich, daß man ihn nicht ohne Veränderung aufbewahren kann.“ GERHARDT ist alsdann (A. **45**, 34) der Ansicht, daß diesem Kohlenwasserstoff noch Kampfer beigemengt sei. Über den Kampfer selbst sagt G.: „Die so erhaltene camphorartige Materie hat alle Eigenschaften des kürzlich von PELOUZE untersuchten Borneocamphors.“ A. a. O., S. 38 führt GERHARDT für diesen den Namen Borneol ein, indem er die Endung „ol“ nicht etwa auf Alkohol bezieht, sondern „die Endung ol paßt außerdem sehr gut für die sauerstoffhaltigen, flüssigen oder festen ätherischen Öle“. Aus diesem Grunde kommt es, daß man späterhin die Namen aller Bestandteile der ätherischen Öle mit der Endung „ol“ versah, unbekümmert um die chemische Natur, ob ein Alkohol, Keton und Oxyd vorlag. G. will nicht ohne weiteres das Borneol als ein bloßes Hydrat des Borneens auffassen. „Man hat selbst Unrecht, die direkt mittels salzsaurem Gas und Kohlenwasserstoffen erhaltenen Verbindungen als salzsaure Salze zu betrachten, denn die Salz-

säure ist darin ebenso schwer nachzuweisen, wie das Wasser im Borneol." Die Annahme, daß sich Borneen durch einfache Wasseranlagerung in Borneol umwandle, muß auf einem Irrtum beruhen; wahrscheinlich war das Borneen nicht ganz frei von Borneol. Auch G. und C. führen das Borneol durch Oxydation mittels rauchender Salpetersäure in Kampfer über. G. (A. **45**, 41) sagt: „Das Borneol und der Camphor der Laurineen stehen unter sich, wie man sieht, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Bildung in demselben Verhältnis, wie der Alkohol und der Aldehyd."

Biot (C. r. **11** [1840], 374) bestimmt die Drehung des Borneols in alkoholischer Lösung; wir lesen über die Drehung: „Elle s'exerçait vers la droite de l'observateur, comme celle du camphre ordinaire des laurinées; mais elle était notablement moins énergique."

Jeanjean (C. r. **42**, 857 und **43**, 103; A. **101**, 94) untersucht das Fuselöl des Krapp-Weingeistes. Er konstatiert, daß es Borneol enthält, aber in alkoholischer Lösung dreht es links, während das gewöhnliche Borneol rechts dreht. Durch Oxydation gewinnt er aus diesem Borneol l-Kampfer $C_{10}H_{16}O$, welcher genau so viel nach links dreht, wie der gewöhnliche nach rechts. Mit Chlorzink, P_2O_5, entzieht er diesem l-Borneol Wasser und es entsteht ein Kohlenwasserstoff, „dessen Geruch zugleich an den des Citronenöls und des Bergamottöls erinnert". —

Während man zu Beginn der Periode 1830—1857 über die chemische Natur des Borneols nichts weiß, ja, man es sogar vielfach für identisch mit dem Laurineenkampfer hält, sind am Ende der Periode die Kenntnisse über den Borneokampfer wesentlich erweitert. Man kennt seine Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$, man sieht in ihm zu dem Laurineenkampfer das Verhältnis eines Alkohols zu einem Aldehyd. Über die chemische Natur, d. h. über die Lagerung der Atome im Molekül, weiß man natürlich 1857 nichts. Von den physikalischen Eigenschaften kennt man Schmelzpunkt, Siedepunkt, Polarisation usw., ferner hat man im Krapp-Fuselöl den optischen Antipoden festgestellt. — Aber auch künstlich kann man das Borneol in Kampfer überführen, jedoch kennt man nicht den umgekehrten Weg vom Kampfer zum Borneol.

Erst in der nächsten Periode 1857—1872 wird die Alkoholnatur des Borneols weiter bestätigt. Berthelot (A. ch. III, **56**, 51) stellt verschiedene Ester des Borneols mit Stearin-, Benzoë-, Salzsäure dar, gibt dem Borneol den Namen „Camphol", sieht den Kampfer als einen Aldehyd an, indem er aus ihm durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten haben will: wir wissen heute, daß dies ein Irrtum ist, da bei dieser Reaktion die Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht. Der Name Camphol wird gewählt, weil bei dieser Behandlung des Kampfers gleichzeitig ein Körper $C_{10}H_{18}O$ entsteht (A. **110**, 368). Dieser letztere unterscheide sich von dem Borneokampfer nur dadurch, daß er die Polarisationsebene des Lichtes schwächer dreht (wie 4 : 3), als der Borneokampfer. Ferner betont B., daß der Kampfer aus Bernstein ebenfalls isomer sei mit Camphol, aber nur $^1/_{10}$ so stark drehe, als das künstliche Camphol. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Camphol erhält er ein

Chlorid; dieses Chlorid zeigt nach B. große Ähnlichkeit (?) mit dem künstlichen Kampfer, den er beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 180° nicht zersetzen kann; beim Erhitzen mit organischen Säuren auf 200° werden von B. Ester des Camphols erhalten; er erwähnt besonders diejenigen der Stearin- und Benzoësäure; die Chlorwasserstoffsäureverbindung des Camphols ist ebenso zusammengesetzt wie der künstliche Kampfer und dreht die Polarisationsebene nach rechts, aber schwächer als das ursprüngliche Camphol. A. a. O., S. 368 stellt alsdann B. das Camphol und seine Derivate mit dem Äthylalkohol und dessen Derivaten in Parallele.

Alsdann berichten Berthelot und Buignet (C. r. **50**, 606; A. **115** [1860], 244) ausführlich über den Bernsteinkampfer; sie geben das Rotationsvermögen des Borneokampfers zu + 33,4° an, während das des Bernsteinkampfers nur gleich + 4,5° ist, das des künstlich dargestellten Camphols + 44,9° und das des Camphols aus Krapp-Fuselöl gleich −33,4° beträgt. B. und B. halten diese Alkohole für „unter sich nicht identisch, sondern nur isomer"; „der Beweis hierfür liegt darin, daß sie (die Ester) die ursprünglichen Alkohole mit allen den sie unter sich unterscheidenden Eigenschaften zu regenerieren vermögen".

Baubigny beginnt alsdann Mitte der sechziger Jahre seine Untersuchungen über die Reduktion des Kampfers mit Natrium (Z. **1866**, 408; **1867**, 71; **1868**, 298, 481, 647; A. ch. III, **19**, 221; C. r. **63** [1866], 221); B. löst den Kampfer in einem indifferenten Lösungsmittel und fügt Natrium hinzu; nach der Gleichung $2 C_{10}H_{16}O + 2 Na = C_{10}H_{17}ONa + C_{10}H_{15}ONa$ entsteht Borneol. Leitet man in das Gemenge von Natriumkampfer und Natriumborneol einen Strom von CO_2 bis zur Sättigung und behandelt darauf die Masse mit Wasser, so geht das Natriumsalz der Kampfokarbonsäure in Lösung. Diese wäßrige Lösung trübt sich alsbald und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von reinem Borneol: es bildet nämlich auch das Borneol ein borneolkohlensaures Salz, welches aber sehr unbeständig ist und durch Wasser zersetzt wird. Hat man von dem Borneol abfiltriert, so bleibt die Lösung klar und mit Säuren kann die Kampfokarbonsäure ausgefällt werden, welche jedoch nicht durch Essigsäure abgeschieden wird. Baubigny stellt auch den Äthylkampfer aus dem Natriumkampfer mit Jodäthyl dar, ebenso andere Äther bzw. Ester.

Malin (A. **145** [1868], 201) löst Kampfer in Benzol oder Toluol, trägt in die siedende Lösung Kalium ein und erhält die Kampfolsäure. Durch Anwendung der höheren Temperatur spaltete M. hierbei das Kampfermolekül auf, außerdem erhielt er ebenfalls Borneol. Vgl. später auch Kachler (A. **164**, 77 und **197** [1879], 99), welcher ebenfalls nach Baubignys Verfahren Borneol darstellt, ebenso Riban (C. r. **80**, 1381; Bl. II, **24**, 17; J. **1875**, 394).

Als wesentliche Fortschritte in der Kenntnis der Eigenschaften des Borneolmoleküls haben wir demnach in der Periode 1857—1872 festzustellen, daß Berthelot den Bernsteinkampfer als Borneol erkennt, und daß er ferner aus Kampfer durch Reduktion mit alkoholischem Kali Borneol gewinnt; nicht minder wichtig ist die zweite Reduktion des Kampfers durch

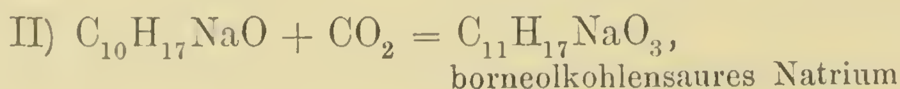
Baubigny, der in indifferentem Lösungsmittel Kalium oder Natrium einwirken läßt; durch Einwirkung bei höherer Temperatur erhält Malin außer Borneol die Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Es ist jedoch zu betonen, daß bereits Baubigny beobachtete, daß bei der Reduktion des Kampfers neben dem Rechtsborneol auch etwas anders drehendes Borneol entsteht, von dem wir sehen werden, daß es Isoborneol ist. Über die Konstitution des Borneols ist zu bemerken, daß Berthelot usw. den Kampfer als Aldehyd ansieht, zu dem der primäre Alkohol Borneol gehöre. Meyer (B. **3** [1870], 121) will den Kampfer als Oxyd aufgefaßt wissen, ebenso Hlasiwetz (B. **3**, 544; **4**, 383). In diese Zeit fällt auch eine Arbeit von Schlebusch: Notiz über die Kampfergruppe (B. **3**, 593). — Im allgemeinen ist man sich über die cyklische oder aliphatische Struktur des Kampfers nicht im klaren.

Jedoch dadurch, daß bereits Dumas, Delalande und Gerhardt den Kampfer in Cymol übergeführt hatten und man nach der Benzoltheorie Kekulés das Cymol als p-Methyl-propyl-Benzol ansah, war man am Ende dieser Periode geneigt, den Kampfer und somit auch das Borneol zu den hydrierten Cymolen in Beziehung zu bringen.

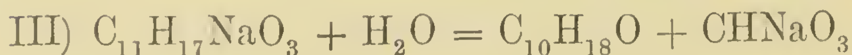
In der nächsten Periode 1872—1887 beginnt Kachler (A. **164**, 75) seine Arbeiten über die Kampfergruppe zu veröffentlichen, nachdem er kurz zuvor (A. **162**, 259) gezeigt hatte, daß die Annahme Berthelots, bei der Behandlung des Kampfers mit alkoholischem Kali in der Bombe bilde sich die Kampfinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, eine falsche ist und daß die hierbei entstehende Säure identisch mit der Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ sei, die auch bei der Einwirkung von Natrium, wie oben erwähnt, auf Kampfer in indifferenten Lösungsmitteln bei höherer Temperatur entstehe. K. interpretiert die Vorgänge bei der Einwirkung von Kalium in folgender Weise:



$$\text{I)}\ \underset{\text{Kampfer}}{2\,C_{10}H_{16}O} + 2\,Na = \underset{\text{Borneolnatrium}}{C_{10}H_{17}NaO} + \underset{\text{Kampfernatrium}}{C_{10}H_{15}NaO},$$

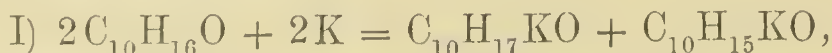


$$\text{II)}\ C_{10}H_{17}NaO + CO_2 = \underset{\text{borneolkohlensaures Natrium}}{C_{11}H_{17}NaO_3},$$

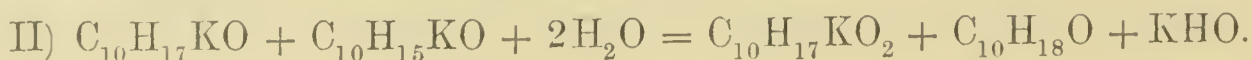


$$\text{III)}\ C_{11}H_{17}NaO_3 + H_2O = C_{10}H_{18}O + CHNaO_3$$

oder in der Wärme:



$$\text{I)}\ 2\,C_{10}H_{16}O + 2\,K = C_{10}H_{17}KO + C_{10}H_{15}KO,$$



$$\text{II)}\ C_{10}H_{17}KO + C_{10}H_{15}KO + 2\,H_2O = C_{10}H_{17}KO_2 + C_{10}H_{18}O + KHO.$$

K. stellt alsdann fest, daß natürliches Borneol zeigte: $\alpha_D = +33^0\,4'$, daß künstliches nach Berthelot dargestellt: $\alpha_D = +\,44^0\,9'$, und solches nach Baubigny $= +\,42^0\,4'$ hat; mit PCl_5 oder Salzsäure erhält er aus Borneol ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ vom Smp. 132⁰ usw. Mit P_2O_5 gewinnt er einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Borneen, von dem erst später Wallach nachwies, daß es nur wenig Kampfen enthält. Kachler sieht den Kampfer und das Borneol als gesättigte Verbindungen an, und zwar ersteren als Keton, letzteres als sekundären Alkohol. — In der nächsten Abhandlung

(A. **169**, 168) kommt KACHLER auf die Ketonnatur des Kampfers zurück, ebenso auf die sekundäre Alkoholnatur des Borneols.

WESELSKY (A. **174**, 100) prüft das Verhalten des Kampfers und seiner Derivate gegen Jod und HgO.

KEKULÉ (B. **6** [1873], 932) gibt dem Borneol die Konstitution eines Δ^6-p-Menthen-ols(2).

RIBAN (J. **1873**, 370; J. **1874**, 397, 398, 399 und 451; J. **1875**, 392) teilt seine Untersuchungen über die Kampfene mit. Er stellt im Gegensatz zu BERTHELOT fest, daß man mit alkoholischem Kali dem künstlichen Kampfer (dem wahren Bornylchlorid) Salzsäure entziehen kann, daß man aber aus dem Kampfenchlorhydrat die Salzsäure bedeutend leichter abspalten könne. Das Borneol führt er mittels Salzsäure in Bornylchlorid über und zeigt, daß dieses in seinen Eigenschaften dem Kampfenchlorhydrat gleicht, indem es bei 145° schmilzt und leicht unter Wasserabspaltung Borneolkampfen bildet.

MONTGOLFIER (B. **9** [1876], 194 und 1444; B. **10**, 728; C. r. **83** [1876], 341 und Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris **1878**) bringt zuerst den Nachweis, daß bei der Reduktion des d- und l-Kampfers vier optisch isomere Alkohole gebildet werden (vgl. auch C. r. **89** [1879], 101). Durch Reduktion des d-Kampfers mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln oder alkoholischem Kali gewinnt er d- und l-Alkohol $C_{10}H_{18}O$; letzterer ist wenig beständig und verwandelt sich leicht in den d-Alkohol z. B. unter dem Einfluß der Hitze, beim Erwärmen mit Stearinsäure, Benzoësäure oder Essigsäure; auf diese Weise gewonnenes d-Borneol dürfte $[\alpha]_D = +37°$ haben; auch an natürlichem Borneol wurde $[\alpha]_D = +37°$ beobachtet.

NAEGELI (B. **16** [1883], 499) bestätigt die Alkoholnatur des Borneols nochmals, da er es nicht mit Hydroxylamin in Reaktion bringen kann.

In den Anfang der achtziger Jahre fällt alsdann die wichtige Angabe über die Reduktion von Ketonen mittels Natrium und Alkohol von seiten JACKSONS und MENKES (Am. **5**, 270; B. **16**, 2930): sie erhalten theoretische Ausbeute an Borneol. — Gegen diese Methode wenden sich zunächst KACHLER und SPITZER (M. **5** [1884], 50) mit der Angabe, daß sie hierbei Gemenge von Kampfer und Borneol gewonnen haben. — Gegen letztere Arbeiten bringt alsdann IMMENDORFF (B. **17** [1884], 1036) Material; I. gibt an, daß man auf 10 g Kampfer statt 4 g Natrium 6 g nehmen müsse, alsdann erhalte man reines Borneol vom Smp. 199—200°. — Die gleichen Resultate betont alsdann nochmals JACKSON (Am. **6**, 404; B. **18** [1885], Ref. 335).

WALLACH (A. **230** [1885], 225) bedient sich gleichfalls dieser Methode, indem er auf 50 g Kampfer 60 g Natrium und 96%igen Alkohol verwendet; die Operation ist in ca. 1 Stunde beendigt usw. W. gibt den Smp. des reinen Borneols zu 206—207° an, ebenso wie PLOWMAN (J. **1874**, 537). — In der gleichen Arbeit teilt WALLACH die Tatsache mit, daß sich Borneol direkt mit Brom verbindet unter Bildung von $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$, dem wechselnde Mengen von $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot Br_2$ beigemengt sind usw.: W. sieht

in diesen Verbindungen von Borneol mit Brom lose Molekularverbindungen. Auch eine molekulare Verbindung von Borneol mit Bromwasserstoff beobachtet WALLACH, ebenso eine solche mit Jodwasserstoff. — Über die Reduktion des Kampfers mit Natrium und über die Beobachtung, daß hierbei außer Borneol auch Isoborneol entstehe, vgl. HALLER (C. r. **105** [1887], 227), später BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **49** [1894], 1), sowie BECKMANN (J. pr. II, **55** [1897], 31).

Über eine weitere ev. Bildung des Borneols aus Bornylchlorid vgl. RIBAN (B. **12** [1879], Ref. 673), sowie KACHLER (B. **11**, 460).

Über die direkte Gewinnung des Borneols aus Terpenen berichten BOUCHARDAT und LAFONT (C. r. **102**, 171; B. **19** [1886], Ref. 141) in der Abhandlung: „Sur une nouvelle synthèse d'un bornéol inactif." B. und L. lassen auf „le térébène ou camphène inactif" Eisessig bei 100° während 36 Stunden einwirken, verseifen den gebildeten Ester usw.; das erhaltene i-Borneol schmilzt von 185,5—190°; sie nennen ihn „bornéol ou camphénol inactif". — Dieselben Forscher (C. r. **105**, 1177) behandeln französisches Terpentinöl mit konz. Schwefelsäure usw.; außer invertierten Kohlenwasserstoffen erhalten sie dabei Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 185—225°). „Mais les camphénols déposés dans les portions les plus volatiles sont dextrogyres: $[\alpha]_D = + 10°24'$ et $+ 8°32'$, tandis que celui qui se dépose dans la fraction 205—225° est lévogyre: $[\alpha]_D = - 24°32'$. Les camphénols, dont la proportion n'est jamais forte, nous paraissent cependant provenir d'un dédoublement régulier du composé sulfurique neutre et de l'acide sulfoconjugué qui en dérive." — Gleichzeitig läßt LAFONT (C. r. **104**, 1717; J. **1887**, 723) auf Kampfen Eisessig bei 150° einwirken. Er erhält Kampfen zurück, jedoch ist dies im Drehungsvermögen verändert ($[\alpha]_D = - 19°53'$ gegen $[\alpha]_D = - 80°37'$), daneben aber ein Acetat, $Sdp._{35} = 123-137°$, $d_0 = 1{,}002$, $[\alpha]_D = + 19°41'$, das durch alkoholisches Kali in Borneol und Essigsäure gespalten wird; das Borneol ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D = + 14°51'$) und wird durch HNO_3 zu l-Kampfer ($[\alpha]_D = - 20°2'$) vom Smp. 175° oxydiert. — Außerdem läßt LAFONT (Bl. II, **48**, 781; J. **1887**, I, 724) wasserfreie Ameisensäure auf Kampfen einwirken; neben unverändertem Kampfen gewinnt er ein rechtsdrehendes Formiat vom Sdp. 220°, $d_0 = 1{,}0206$ (woraus durch Verseifen i-Kampfenol entsteht), rechtsdrehend, durch Oxydation entsteht linksdrehender Kampfer: gute Ausbeute bei der Umwandlung des Kampfens durch das Formiat in Kampfer. — Vgl. außerdem BOUCHARDAT und LAFONT: Einwirkung von Wärme und Essigsäure auf französisches Terpentinöl (A. ch. VI, **9**, 509; VI, **15**, 145; A. ch. VI, **16**, 236; C. **1889**, I, 344); sie erhalten außer isomeren Terpenen Acetate von Terpineolen und Kampfenolen, je nach der Temperatur; so bei 150°: 1. Kohlenwasserstoffe, 2. Acetate von Borneolen, a) rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 12°$; aus diesem Borneol (Sdp. 195°, $[\alpha]_D = + 9°20'$), aus diesem Kampfer, $[\alpha]_D = - 40°$, b) linksdrehend: $[\alpha]_D = - 35°$; aus diesem Borneol (Sdp. 205°, $[\alpha]_D = - 31°$ und $- 32°$ im Mittel), aus diesem Kampfer, $[\alpha]_D =$ ca. $-57°$; 3. Acetat von l-Terpilenol (Sdp. 218°, F. 33°, $[\alpha]_D = -86°38'$). — Eine Zusammenfassung der Resultate bringen BOUCHARDAT und LAFONT

später (C. r. **118** [1894], 248), namentlich erörtern sie das Verhältnis des Borneols zum Isoborneol.

Kachler (A. **197** [1879], 86) setzt seine Arbeiten über Borneol fort: er gibt an, daß Borneol regulär (?) kristallisiert, bei 197.5—198° schmelze, bei 195° erstarre und bei 212° siede. Als Stammpflanzen werden *Dryobalanops oblongifera* Dyer und *D. Becarii* Dyer angegeben. Das Borneol zeigt $\alpha_D = + 32{,}7°$; Biot (C. r. **11**, 374) fand $\alpha_j = + 33{,}4°$, während Montgolfier (C. r. **84**, 445) $\alpha_D = + 37°$ bestimmte. K. läßt PCl_5 auf Borneol einwirken und gewinnt dabei Bornylchlorid vom Smp. 157° (vgl. Kachler, B. **11**, 460, wo Smp. 147° angegeben wird): es ist aktiv, und zwar linksdrehend; es zersetzt sich leicht in Salzsäure und Kampfen, das „Borneolkampfen" genannt wird, und dreht rechts. Schon Berthelot (A. ch. III, **56** [1878], 1) ließ Basen auf Borneolchlorid einwirken und will dabei Borneol regeneriert haben. Kachler gewinnt hierbei Kohlenwasserstoffe, aus denen festes Kampfen abgeschieden werden kann; diese Kohlenwasserstoffe stimmen nach K.s Ansicht wahrscheinlich mit denjenigen Produkten überein, welche bei der Behandlung des Borneols mit wasserentziehenden Mitteln gewonnen werden, eine Ansicht, die später von Wallach bestätigt wurde. K. geht alsdann auch auf das Baubignysche Reduktionsverfahren ein; K. bestätigt die Existenz der verschiedenen Borneole, welche nach der Baubignyschen Methode gewonnen werden und sich durch ihr Drehungsvermögen unterscheiden. — Kachler und Spitzer (A. **200** [1879], 340) kommen auf das Kampfen aus Bornylchlorid zurück; a. a. O., S. 351 besprechen sie die Umwandlung des Bornylchlorids in Borneol, indem sie Kampfenchlorhydrat mit Silberacetat umsetzen, wobei sie Bornylacetat erhalten; letzteres ist bereits von Baubigny (Z. **1866**, 408; **1868**, 298) durch Einwirkung von Essigsäure auf Borneolnatrium und von Montgolfier (A. ch. V, **14**, 5) durch Behandlung von Borneol mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Durch Verseifung erhalten K. und Sp. daraus Borneol vom Smp. 200°. Auch oxydieren sie Kampfen zu Kampfer.

Mannigfaltig ist nach allen diesen Mitteilungen in der Periode 1872 bis 1887 die Erweiterung der Kenntnisse über die Eigenschaften des Borneols; in ätherischen Ölen selbst ist es in dieser Zeit nicht weiter konstatiert worden, dagegen erfährt die künstliche Darstellung aus dem Kampfer durch Reduktion nach der Methode von Jackson und Menke eine wesentliche Verbesserung gegenüber der Reduktion nach Baubigny mit Na in indifferenten Lösungsmitteln, sowie nach Berthelot durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in der Bombe. Außerdem wird durch die Untersuchungen von Bouchardat und Lafont die Darstellung des Borneols aus den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$, dem Pinen und Kampfen, durch die Ester hindurch — Formiat, Acetat, Schwefelsäureester — gezeigt; wir wissen heute, daß das Pinenchlorhydrat der salzsaure Ester des Borneols ist und daß die Borneoldarstellung aus diesem Bornylchlorid sich ebenfalls bewerkstelligen läßt, indem man nach Grignard usw. vorgeht (Hesse, B. **39**, 1127). — Wir müssen annehmen, daß analoge Verhältnisse zum Teil auch bei der Umwandlung der Terpene vor sich gehen, so daß wir

ein Gemenge von Borneol und Isoborneol vielfach vor uns haben. — Die physikalischen Eigenschaften des Borneols werden ebenfalls genauer studiert: PLOWMAN und WALLACH bestimmen den höheren Schmelzpunkt. Die Polarisationsverhältnisse werden von MONTGOLFIER bereits eingehend erörtert. — Die Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Borneols wird ebenfalls erweitert. Es wird festgestellt, daß man aus allen Borneolen durch Oxydation denselben Kampfer in chemischer Beziehung erhält. WALLACH lehrt die Molekularanlagerungsprodukte von Br, HBr usw. kennen. Das durch Einwirkung von PCl_5 bzw. Salzsäure auf Borneol gebildete Bornylchlorid hält man jedoch für einheitlich und für das „wahre Bornylchlorid". Kurzum, man erkennt, daß man an dem Borneol alle allgemeinen Alkoholreaktionen studierte. Wenn auch KACHLER bereits andeutete, daß man vom Borneol aus unter Wasserabspaltung zum festen Kampfen gelangen könne, so ist diese Überführung doch erst in der nächsten Periode endgültig ausgeführt worden.

Zur Auffassung der Konstitution des Borneols ist zu bemerken, daß der wesentlichste Fortschritt in dieser Periode darin bestand, daß der Kampfer 1883 von KANONNIKOW als gesättigtes Molekül erkannt wurde, und daß damit auch der Streit über die Konstitution des Borneols entschieden war. Auch die sekundäre Natur des Borneols und damit auch die Ketonatur des Kampfers können im Jahre 1887 als feststehend gelten; wenn man auch aus dem Kampferoxim durch Wasserabspaltung ein Nitril erhielt, so nahm man doch alsbald an, daß hierbei eine Ringsprengung stattgefunden haben müsse. — Zur weiteren Konstitution ist zu bemerken, daß man mit KANONNIKOW und BREDT eine Brückenbindung zwischen C_1 und C_4 annahm, und daß man nach BREDT die CO-Gruppe neben die CH_3-Gruppe stellte. Hieraus erhellt, daß die definitive Frage nach der Konstitution auch des Borneols noch nicht erledigt war. In dem Kampfen sah man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Struktur des Borneols mit der doppelten Bindung zwischen C_2 und C_3. Die verschiedenen Borneole sah man als optisch isomere an. —

Die nächste Periode, 1887 bis zur Gegenwart, beschäftigt sich besonders mit weiterer Feststellung des Vorkommens des Borneols in der Natur, sodann werden die physikalischen Daten exakter bestimmt, auch die Kenntnis der chemischen Eigenschaften, namentlich jene der Derivate, erfährt Erweiterung, vor allem wird das Verhältnis der verschiedenen Borneole (Kampfole) zueinander ermittelt, schließlich wird die Konstitution des Borneols aufgeklärt. In letzterer Beziehung wird bereits im Jahre 1893 von BREDT nachgewiesen (B. **26**, 3054), daß im Kampfer die Isopropylgruppe an der Brückenbindung beteiligt ist; damit war auch die Konstitution für das Borneol gegeben. Sehr viele Punkte blieben jedoch noch zu erklären: 1. die Konstitution der einzelnen Isokampfole oder Isoborneole, 2. das Verhältnis des Kampfens zum Borneol, 3. die Konstitution der verschiedenen Halogenide usw.

Wichtige Beiträge zur ersteren Frage brachte HALLER (C. r. **103**, 151), nachdem MONTGOLFIER, wie oben erwähnt gezeigt hatte, daß vier optisch

isomere Alkohole der Borneolreihe bei der Reduktion des d- und l-Kampfers entstehen; M. nannte die bei der Reduktion des d-Kampfers mit Natrium oder alkoholischem Kali entstehenden Alkohole „camphol stable“ und „camphol instable“, womit er ausdrücken wollte, daß das eine Kampfol unbeständiger als das andere ist und sich in dieses überführen läßt. HALLER beschäftigte sich zunächst mit dem Baldriankampfol; er gibt seinen Smp. zu 208,8°, $[\alpha]_D = - 37,77^0$ an, und daß es identisch mit dem Kampfol des N'gai-Kampfers sei (C. r. **103**, 64). — In der nächsten Abhandlung (C. r. **104**, 66) sagt HALLER:

1. „Tous ces camphols sont chimiquement identiques; ils ne diffèrent entre eux que par leur action sur la lumière polarisée.“

2. Les camphols de garance, de valériane, de N'gai, de Bang-Phiên possèdent le même pouvoir rotatoire moléculaire à gauche $[\alpha]_D = - 37^0$ environ. Le camphre correspondant à ces camphols est identique au camphre de matricaire.

3. Le camphol du *Dryobalanops Camphora* a un pouvoir rotatoire égal à celui des camphols ci-dessus, mais de sens contraire, $[\alpha]_D = + 37^0$ environ.

4. „Le camphol de succin semble être constitué, en majeure partie, par un camphol racémique mélangé au bornéol droit.“

Alsdann beschäftigt sich HALLER (C. r. **105**, 66) mit dem Bernsteinkampfol und betont, daß es kein chemisch Isomeres der andern Kampfole, sondern ein Gemisch von rechtsdrehendem und linksdrehendem Kampfol sei, in welchem ersteres vorherrscht. — In der nächsten Abhandlung (C. r. **105**, 227) betont H., daß die verschiedenen, bei der Reduktion der Kampfer entstehenden Borneole je nach der Darstellung ein schwankendes Drehungsvermögen zeigen, daß sie aber bei der Oxydation denselben Kampfer liefern, von dem man ausgegangen war. MONTGOLFIER unterscheidet:

Type droit	Type gauche	Racémiques
1. Droit stable	4. Gauche stable	7. Combinaison du droit et du gauche stables
2. Gauche instable	5. Droit instable	8. Combinaison du droit et du gauche instables
3. Leur combinaison	6. Leur combinaison	9. Inactif véritable

HALLER hat diese Ansichten MONTGOLFIERS bestätigt. — HALLER (C. r. **108**, 1308) beschäftigt sich alsdann mit dem Rosmarinölkampfer und -borneol; er findet Smp. 207,5° für dieses Borneol, welches zu 5 % im Rosmarinöl vorhanden ist, $\alpha_D = - 23,59^0$. H. nimmt an, daß das Rosmarinöl ein Gemenge von d-Kampfer und d-Borneol mit l-Kampfer und l-Borneol enthält. — Alsdann (C. r. **109**, 29) berichtet HALLER über die aktiven und razemischen Acetate und Benzoate der Kampfole und eine Darstellungsmethode des reinen d-Borneols, identisch mit dem Borneol aus

Dryobalanops. H. geht von reinem d- und l-Kampfolen (± 37.33°) aus und stellt das Acetat dar, indem er mit überschüssiger kristallisierter Essigsäure drei Tage lang auf 200° erwärmt oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° die Ätherifikation bewirkt, Sdp. 225—226°, Smp. der aktiven Formen bei + 24°, während die optisch inaktive Modifikation bei — 17° unkristallinisch bleibt, $[\alpha]_D$ = + 44,97° bzw. 44,02° (mit Eisessig hergestellt). MONTGOLFIER zeigte, daß man aus dem durch Reduktion gewonnenen Gemenge der Kampfole, welches aus beständigem Rechts-Borneol und unbeständigem Links-Borneol besteht, das d-Borneol abtrennen kann, wenn man das Gemenge mit Stearinsäure auf 275° erhitzt. Nach HALLER stellt man bequemer den Essigäther dar, kühlt auf einige Grade unter 0° ab und impft mit reinem Acetat. Es sei nebenher erwähnt, daß M. bei seinem Verfahren das anwesende Isoborneol in Kampfen umwandelt, daß HALLER das Isoborneol herausschafft, dadurch daß das Bornylacetat kristallisiert, während das Isobornylacetat flüssig bleibt. Ferner stellt HALLER die reinen Bornylbenzoate dar, indem er das Kampfolgemisch mit Benzoylchlorid erhitzt; auch bei diesem Verfahren entfernt HALLER das Isoborneol, indem er es in Kampfen umwandelt; der Smp. liegt bei + 25,5° für das r- und l-Bornylbenzoat, $[\alpha]_D$ = ± ca. 44°, während das i-Benzoat bei 20° schmilzt. HALLER stellt auch vom Kampfol und Isokampfol die Phtalestersäuren dar.

Ferner (C. r. **109**, 187) nennt HALLER die unbeständigen Kampfole („Camphols instables" von MONTGOLFIER) „Isocamphole" oder „β-Camphole", während die beständigen „α-Camphole" genannt werden. „l-Isocamphol", nach MONTGOLFIER bereitet, ist in allen Lösungsmitteln löslicher als sein Isomeres, der Smp. im zugeschmolzenen Röhrchen liegt bei 212°, Kristallform und Rotationsvermögen des „l-Isocamphols" sind verschieden von demjenigen der α-Verbindung. Während das Drehungsvermögen des „α-Camphols" in allen Lösungsmitteln gleich bleibt, schwankt jenes des „l-Isocamphols" je nach der Natur des Lösungsmittels; H. erhielt folgende Resultate:

	Absoluter Alk.	Petroläther	Toluol
Links-α-Camphol	= — 38,52°	— 38,52°	— 38,20°
Links-β-Camphol	= — 33,11°	— 26,62°	— 20,99°,

jedoch war das angewandte „Isocamphol" noch nicht ganz rein usw. (vgl. weitere Daten in der Originalarbeit).

HALLER (A. ch. VI, **27** [1892], 392; C. **1892**, II, 1072) faßt seine sämtlichen Arbeiten über die Kampfole zusammen. Er findet für das gewöhnliche Borneol: Smp. 208,4°, $[\alpha]_D$ = + 37,33°; das linksdrehende Kampfol findet sich im N'gai-camphol und im sog. Bang-Phiên, die beide wahrscheinlich von *Blumea balsamifera* stammen, und dem Krappkampfer; der Bernsteinkampfer ist ein Gemisch von wenig Rechts-Kampfol und racemischem Kampfol usw.; auch das Kampfol aus dem Rosmarinkampfer besteht aus Rechts- und Links-Borneol. Ferner reduziert H. Kampfer; die entstandenen Kampfole haben stets ein geringeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen als reines Rechts-Borneol (vgl. bereits die Arbeiten von RIBAN in A. ch. V, **6**, welcher am Gemisch α_D = + 2,36° be-

obachtete), liefern aber stets denselben Kampfer, von dem man ausgegangen ist. MONTGOLFIER (A. ch. V, **14**, 13) beobachtete Drehungen von $+ 1^{0} 41'$ bis $+ 19^{0} 45'$ und konnte durch fraktionierte Kristallisation ein „camphol instable" erhalten von $[\alpha]_D = - 34^{0}$. Die Kampfole bestehen aus einer Mischung von Rechts-Borneol und dem raumisomeren unbeständigen Links-Borneol. HALLER sagt, daß die „camphols stables" (α- oder schlechthin Kampfole) identisch sind mit den natürlich vorkommenden Borneolen, daß dagegen die „camphols instables" (β- oder Isokampfole) nicht in der Natur vorkommen. „On peut considérer les camphols instables comme des isomères d'espace, des isomères stéréochimiques des camphols stables." H. gibt folgende Einteilung:

I. Camphols α (camphols stables de M. DE MONTGOLF.)	Droit $\overset{+}{\alpha}$ Gauche $\overset{-}{\alpha}$	Purs, ils ont, en général, le pouvoir rotatoire moyen $\pm 37^{0}$ à $\pm 38^{0}$ et fournissent par oxydation un camphre de pouvoir rotatoire moyen $\pm 42^{0}$ environ, et qui est de même sens que celui du camphol.
II. Camphols β ou isocamphols (isomères stéréochimiques des camphols α) (camphols instables de M. DE MONTGOLF.)	Droit $\overset{+}{\beta}$ Gauche $\overset{-}{\beta}$	Leur pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu est égal ou peut-être supérieur à $\pm 34^{0}$. Oxydés, ils donnent naissance à un camphre de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = \mp 42^{0}$ de signe contraire à celui du camphol β.

III. Camphols inactifs obtenus en mélangeant parties égales de	Camphols α droit et gauche. Camphols β droit et gauche.	Ces deux racémiques fournissent par oxydation du camphre inactif par compensation.
	Camphols α droit et β gauche.	Le camphre correspondant est droit.
	Camphols α gauche et β droit.	Le camphre correspondant est gauche.

$\overset{+}{\alpha}$-Kampfol läßt sich aus dem Gemisch, welches durch Reduktion von d-Kampfer gebildet wird, am besten durch das Acetat heraustrennen (vgl. oben). Links-Isokampfol ist rein zu erhalten aus dem Gemisch nach BAUBIGNY (A. ch. IV, **19**, 221), indem man von dem sich ausscheidenden Borneol das sammelt, was sich zuletzt nach zehntägigem Stehen absetzt usw.; Smp. 212^{0}, $[\alpha]_D$ wechselt je nach dem Lösungsmittel (vgl. ebenfalls oben).

MONTGOLFIER und HALLER hatten bereits beobachtet, daß Isoborneol leichter Wasser abspaltet als Borneol, und Kampfen bildet. Es lag der Gedanke nahe, umgekehrt vom Kampfen aus durch Wasseranlagerung zu diesem Alkohol zu kommen. Die Wasseranlagerung an Terpene war bis dahin zuweilen mit Erfolg ausgeführt worden; ich erinnere an die Bildung des Terpins bzw. Terpineols aus Pinen und Limonen. LAFONT (A. ch. VI, **15** [1888], 172) stellte aus Kampfen Borneol dar, indem

er den Kohlenwasserstoff mit Essig-, Ameisen- oder Benzoesäure erhitzte und die gebildeten Ester verseifte.

Im Jahre 1894 berichten alsdann Bertram und Walbaum (J. pr. II, **49**. 1) über das Isoborneol, das sie durch Hydratisierung des Kampfens gewinnen (die Schwefelsäure bilde in diesem Falle einen die Reaktion beschleunigenden Katalysator; Beckmann). Die Eigenschaften des Isoborneols sind im Vergleich zum Borneol folgende:

	Isoborneol	Borneol
Kristallform	hexagonal Doppelbrechung +	hexagonal Doppelbrechung −
Schmelzpunkt	212° (im zugeschmolzenen Rohr)	203—204°
Siedepunkt	unbestimmbar	212°
Löslichkeit in Benzol bei 0°	1 : 2½—3	1 : 6½—7
Löslichkeit in Benzol bei 20°	1 : 1½—2	1 : 4—4½
Löslichkeit in Petroläther bei 0°	1 : 4—4½	1 : 10—11
Löslichkeit in Petroläther bei 20°	1 : 2½	1 : 6
Phenylurethan	Smp. 138—139° } bilden mit alk. Kali Isoborneol zurück	Smp. 138—139° } bilden mit alk. Kali Borneol zurück
Chloralverbindung	flüssig	Smp. 55—56°
Bromalverbindung	Smp. 72°	Smp. 98—99°
Ameisensäureester	flüssig, $Sdp._{14}$ = 100°	flüssig, $Sdp._{15}$ = 98—99°
Essigester	flüssig, $Sdp._{13}$ = 107°	kristallinisch, $Sdp._{15}$ = 106—107° Smp. +29°
Verhalten gegen Chlorzink oder wäßrige Schwefelsäure	bildet Kampfen, Sdp. 159—160°, Smp. 50°	bleibt unverändert
Verhalten gegen Schwefelsäure und Methylalkohol	es entsteht Isobornylmethyläther Sdp. 192°	bleibt unverändert
Verhalten gegen Schwefelsäure und Äthylalkohol	es entsteht Isobornyläthyläther Sdp. 203—204°	
Methylenäther vom	Smp. 167°	Smp. 167°
Oxydationsprodukt (Camphor)	Smp. 177°, Sdp. 207—208°	Smp. 177°, Sdp. 207—208°
Oxim desselben	Smp. 118—119°	Smp. 118—119°
Reduktion des Camphors mit Na	es entsteht hauptsächlich Borneol	es entsteht hauptsächlich Borneol

Vgl. über das Verhalten gegen Schwefelsäure usw. Hesse (B. **39**, 1141)

Auch das Isoborneol aus Kampfen zeigt je nach dem Lösungsmittel ein verschiedenes Drehungsvermögen, z. B. α_D in Alkohol = + 4,71°, in Benzol + 2.88°. B. und W. weisen nach, daß auch das Handelsborneol ca. 80% Borneol und 20% Isoborneol enthält. Das Isoborneol ist nach allen seinen Eigenschaften identisch mit dem „camphol instable“ Montgolfiers und mit dem „β-Camphol“ oder „Isocamphol“ Hallers.

Bertram und Walbaum sehen ebenfalls in Borneol und Isoborneol chemisch identische, stereoisomere Alkohole.

Alsdann beschäftigt sich BECKMANN (J. pr. II, **55** [1897], 31) eingehend mit der Konstitution des Borneols und Isoborneols (vgl. auch früher, A. **250** [1888], 353). Auch B. findet, daß bei allen Reduktionsmethoden des Kampfers ein Gemenge von Borneol und Isoborneol erhalten wird, in welchem Borneol in gleicher oder größerer Menge wie Isoborneol enthalten ist, und daß beide Alkohole denselben Kampfer liefern. B. hatte gefunden für d-Borneol (Smp. 203°) $[\alpha]_D = +37{,}44°$, für l-Borneol (Smp. 204°) $[\alpha]_D = -37{,}74°$. Durch Reduktion mittels Natrium und Alkoholen stellte B. nunmehr fest, daß bei zweimaliger Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol 16,6 % Isoborneol, bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 19 % Isoborneol, bei Anwendung von Phenol 21 % Isoborneol entstehen. Bei der Reduktion des Kampfers mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln (vgl. auch BAUBIGNY, Bl. II, **10** [1868], 110 u. 210; BRÜHL, B. **24** [1891], 3384 und BECKMANN, B. **21** [1888], Ref. 321) findet B., daß der Isoborneolgehalt mehr von der Methode, als von der Temperatur abhängig ist, daß sich am meisten Isoborneol nach dem Verfahren von BAUBIGNY usw. bildet (47,3 %, 46,4 %, 43,6 %, 43,1 %, 42,7 % usw. Isoborneol). LAFONT (A. ch. VI, **15** [1888], 172) hatte bei der Darstellung des Borneols bzw. Isoborneols aus dem l-Kampfen ein Alkoholgemisch erhalten ($[\alpha]_D = +6{,}54°$), das oxydiert einen Kampfer von der Drehung $[\alpha]_D = -9{,}30°$ lieferte, also aus einem Gemisch von d- und l-Kampfer bestand. Auch vom Isoborneol BERTRAMS und WALBAUMS weist B. nach, daß es fast zu gleichen Teilen aus dem Isoborneol des d- und l-Kampfers besteht.

JÜNGER und KLAGES (B. **29** [1896], 544) sehen Borneol und Isoborneol als chemisch identisch und als physikalisch isomer an; ebenso REYCHLER (B. **29** [1896], 697).

Bis zum Jahre 1899 nahm man wohl allgemein an, daß Borneol und Isoborneol chemisch identisch und physikalisch isomer sind. Die Beobachtung indes, daß das Isoborneol leichter Wasser abspaltet und Kampfen bildet, gab zweifellos den ersten Anstoß zu der Vermutung, daß obige Annahme nicht richtig ist, und zwar hauptsächlich deswegen, weil das Kampfen sich wie ein Pseudoterpen verhält, also die Methylengruppe direkt an den Kern gebunden hat. Diesen Schluß zog zuerst WAGNER (Ж. **31** [1899], 680 und Chem. Ztg. **23** [1899], 930). Ist aber Kampfen ein derartiges Terpen, so muß bei seiner Bildung vom Kampfer aus über das Borneol bzw. Isoborneol ein Systemwechsel stattgefunden haben. Diesen Systemwechsel kann man nun annehmen *entweder* bei der Bildung der Alkohole aus dem Keton Kampfer, *oder* erst bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs aus den Alkoholen. WAGNER nahm an, daß der Systemwechsel bereits bei dem Übergang vom Kampfer in Isoborneol statthabe, daß mithin das Isoborneol der zum Kampfen gehörige tertiäre Alkohol sei, also auch dasselbe Kohlenstoffskelett habe. Mit dieser Auffassung des Isoborneols als eines tertiären Alkohols stimmen sehr viele Reaktionen überein. Zunächst fand SEMMLER (B. **33**, 774), daß das Isoborneol mit Zinkstaub Sauerstoff abspaltet und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ liefert, sich also

genau so wie ein tertiärer Alkohol verhält; Borneol blieb hingegen bei dieser Reaktion unverändert. Hiernach mußte also Isoborneol ein tertiärer Alkohol sein, oder aber es gibt sekundäre Alkohole, die bei gewissen Konstitutionsverhältnissen leicht Wasser abspalten und während dieser Wasserabspaltung Reduktion erleiden; soviel stand nach dieser Reaktion fest, daß sich das Isoborneol abnorm im Vergleich zu allen anderen sekundären Alkoholen verhielt und den tertiären glich.

Für die tertiäre Natur schien auch die Beobachtung zu sprechen, daß bei der Behandlung des Borneols mit Phosphorpentachlorid Isobornylchlorid entsteht, und daß dieses Isobornylchlorid sich als identisch erwies mit dem Kampfenchlorhydrat (vgl. Jünger u. Klages, B. **29** [1896], 544; Reychler, B. **29**, 697; Wagner und Brickner, B. **32**, 2302). Hinzukommt, daß W. und B. in dieser Arbeit nachwiesen, daß die Pinenhalogenhydrate wahrscheinlich die wahren Bornylhalogenide sind, daß dagegen das vermeintliche Bornylchlorid hauptsächlich Isobornylchlorid (Kampfenchlorhydrat) ist, welchem sich wenig sekundäres Bornylchlorid beigemengt findet. Aus diesen Beobachtungen geht wiederum hervor, daß wir einen Systemwechsel anzunehmen haben entweder beim Übergange des Borneols in Isobornylchlorid, und zwar wenn Isoborneol, ein tertiärer Alkohol, das tertiäre Isobornylchlorid (Kampfenhydrochlorid) liefert, oder aber einen solchen bei der Bildung des Kampfenchlorhydrats aus dem Kampfen in absolut ätherischer Lösung unter 0°, und zwar wenn das sekundäre Isoborneol ein sekundäres Isobornylchlorid liefert, welches sich als identisch mit dem Kampfenchlorhydrat erweist. Nach allen unseren bisherigen Erfahrungen mußten wir annehmen, daß das Kampfenchlorhydrat wirklich das zum Kampfen zugehörige Chlorhydrat ist, daß also auch Isobornylchlorid ein tertiäres Chlorid und Isoborneol ein tertiärer Alkohol ist. Daß aus dem sekundären Borneol ein tertiäres Chlorid entsteht, daran glaubte man um so weniger zweifeln zu müssen, als Kondakow mit seinen Mitarbeitern (vgl. Literatur, J. pr. II, **65**, 201) nachgewiesen zu haben glaubte, daß eine derartige Umlagerung sekundärer Chloride in tertiäre sehr leicht vor sich gehe.

Gegen die Auffassung des Isoborneols als eines tertiären Alkohols sprechen jedoch die Oxydationsversuche, die bereits von Tiemann Mitte der neunziger Jahre in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurden und welche zeigten, daß hierbei Kampfer entsteht (vgl. auch Majewski, Diss. Leipzig **1898**, ebenso franz. Patent 341513 der Akt.-Ges. Schering). Löst man Isoborneol in einem indifferenten Lösungsmittel, in dem sich auch Kaliumpermanganat löst, wie Äthylalkohol, Aceton usw., so erhält man ebenfalls nach mehrtägigem Schütteln bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gewöhnlichen Kampfer. Die seit Jahren bekannten Tatsachen (vgl. auch Bredt, „Studien über die räumliche Konfiguration des Kampfers" usw. **1905**, S. 119) sprechen sehr dafür, daß im Isoborneol ein sekundärer, dem Borneol stereoisomerer Alkohol vorliegt, aber noch mehr die Tatsache, daß durch Reduktion in alkalischer Lösung aus dem Kampfer das Isoborneol entsteht. Ferner scheint auch die Esterifizierungsgeschwindigkeit

des Borneols und Isoborneols (vgl. Panoff, C. 1903, I, 1128) für die sekundäre Natur beider zu sprechen: ebenso die Bildung des Brenztraubensäureesters (C. r. **138**, 984; C. **1904**, I, 1398 und C. r. **140**, 93; C. **1905**, I, 525); ferner wurde von Tschugaeff, Wagner, Moycho und Zienkowski aus dem Kampfenilon, welches durch Aboxydation des Kampfens in neutralen Lösungen entsteht, nach der Grignardschen Methode das Methylkampfenilol vom Sdp. 204—206° und vom Smp. 117,5—118° dargestellt, welches nicht identisch ist mit Isoborneol.

Hieraus geht hervor, daß sich die Reaktionen des Isoborneols in vielen Fällen sehr viel leichter aus seiner Auffassung als eines tertiären Alkohols herleiten lassen, wie von einer solchen als sekundären, daß aber sehr viele Tatsachen gegen die tertiäre Natur sprechen. Vor allen Dingen ist es nicht in letzter Linie die Identität von Isobornylchlorid und Kampfenchlorhydrat, welche gegen die sekundäre Natur des Isoborneols spricht oder wir müssen annehmen, daß das wahre Kampfenchlorhydrat überhaupt nicht bekannt ist, wofür der hohe Schmelzpunkt des Kampfenchlorhydrats spricht. Ist aber das Kampfenchlorhydrat wirklich identisch mit dem Isobornylchlorid und letzteres ein sekundäres Chlorid, alsdann muß der Übergang von dem Kampfen- in den Kampfertypus in saurer Lösung außerordentlich leicht vor sich gehen, jedenfalls leichter als wir bisher angenommen haben, d. h. es müssen gerade die umgekehrten Verhältnisse statthaben, da wir bisher annahmen, daß der Kampfentypus beständiger sei in seinen Halogeniden und Alkoholen als der Kampfertypus. Ferner muß der Übergang des primär gebildeten, bisher unbekannten tertiären Kampfenchlorhydrats in das sekundäre Isobornylchlorid außerordentlich leicht vor sich gehen, also ebenfalls gerade umgekehrt der bisher angenommenen leichten Umwandlung der sekundären in die tertiären Chloride. Daß wir uns bei sehr vielen Halogenabkömmlingen des Kampfens bereits im Kampfertypus befinden, zeigte bereits Semmler (a. a. O.), als er Isobornylchlorid, Kampfendibromid usw. reduzierte, wobei er Kampfan erhielt; ebenso stellte Bredt nach seiner erwähnten Monographie, S. 118, fest, daß Isobornylchlorid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol dasselbe Kampfan vom Smp. 155,3° liefert wie das Pinenhydrochlorid.

Außer diesem Verhältnis des Borneols zum Isoborneol, ferner der verschiedenen Halogenide zueinander und zu den einzelnen Alkoholen, blieb der Zusammenhang des Borneols und des Isoborneols mit dem Kampfen, dem Cyklen und dem Bornylen aufzuklären. Durch wasserabspaltende Mittel aus dem Borneol sowohl, als auch ganz besonders aus dem Isoborneol, durch Halogenwasserstoffabspaltung z. B. aus dem Pinenchlorhydrat, das das wahre Bornylchlorid darstellt, aus dem Isobornylchlorid, kurzum aus sämtlichen hierher gehörigen Halogeniden der Kampfer- und Kampfenreihe, gewinnt man in den weitaus meisten Fällen das semicyklische Kampfen; neben letzterem entsteht das tricyklische Cyklen in untergeordneter Menge. Das Bornylen gewinnt man entweder aus dem Bornylxanthogenat (Ж. **32** [1900], 653; Chem. Ztg. **24** [1900], 519) oder aus dem Bornyljodid mit konz. alkoh. Kalilauge bei 170°

(WAGNER und BRICKNER, B. **33**, 2121; KONDAKOW, J. pr. II, **67** [1903], 280 und 573; Ж. **36**, [1904], 988; C. **1905**, I, 94). Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß die Halogenwasserstoffabspaltung leichter unter Änderung des Kampfertypus und Übergang in den Kampfentypus vor sich zu gehen scheint, als die Halogenwasserstoffabspaltung in demselben Ringe, in dem ein Wasserstoffatom von der benachbarten CH_2-Gruppe hergenommen wird. Die Lagerung der einzelnen Atome im Borneol bzw. Isoborneol und in den entsprechenden Halogenverbindungen muß eine derartige sein, daß die Hydroxyl- oder Halogenatome in größerer Nähe der Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms 6 als jener des Kohlenstoffatoms 3 im Moment der Abspaltung stehen. —

Bisher ist immer die Umlagerung des Borneols in Isoborneol betont worden: aber auch die Isomerisation des Isoborneols in Borneol hat statt, wie einmal TSCHUGAEFF feststellte, daß dem Isobornylxanthogenat stets Bornylxanthogenat beigemengt ist; ferner bildet sich Natriumbornylat, wenn man Isoborneol in Xylollösung mit Natrium erwärmt. —

Vorstehende Darstellungsweisen des Borneols und Isoborneols mußten in hauptsächlich geschichtlicher Form gebracht werden, um die Isolierung des Borneols exakt beschreiben zu können.

Für die Gewinnung des Borneols haben wir demnach hauptsächlich zwei Quellen, einmal die ätherischen Öle, alsdann die künstliche Darstellung aus dem Kampfer, Kampfen usw. In der Natur findet sich das Borneol sowohl in freiem Zustande, als auch als Ester. Es enthält das Borneol seiner Struktur nach, wie wir sie heute annehmen, drei asymmetrische Kohlenstoffatome; hieraus erhellt, daß mehrere optische Isomere existieren können (vgl. Kampfer). In der Natur sind jedoch bisher nur zwei Borneole aufgefunden worden, von denen das eine als d-, das andere als l-Borneol bezeichnet werden möge; sie sind optische Antipoden voneinander. Diese beiden Modifikationen kommen jedoch nicht immer in reinem Zustande vor, sondern mehr oder weniger racemisiert. Das Isoborneol ist in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden worden. Es wird bemerkt, daß sich das Borneol auch verestert in ätherischen Ölen findet, so namentlich als Bornylacetat und Valerianat (vgl. diese Ester Bd. I, S. 796 und 819). Das Bornylacetat verleiht vielen Coniferennadel- und -zapfenölen ihren charakteristischen Geruch. Der Borneolsuccinoabietinsäureester ist vermutlich (TSCHIRCH, Ar. **232**, 600) der letzte Rest des ätherischen Öles der Bernsteinfichte. — Die Stammpflanzen, welche Borneol liefern, nach den natürlichen Pflanzenfamilien geordnet, sind folgende:

Pinaceae.

Nicht nur in Esterform findet sich in den Nadelölen der Pinaceen das Borneol, sondern auch in freiem Zustande. SCH. u. Co. (SCH. **1897**, II, 66) unterwarfen die Nadeln von *Larix europea* D. C. der Wasserdampfdestillation und gewannen 0,22 % Öl vom Volumgew. 0,878, $\alpha_D = + 0^\circ 22'$ (100 mm-Rohr), E. Z. 23,3 nach dem Acetylieren 46, woraus sich 12,76 %

Gesamtborneol, davon 6,53 % Esterborneol und 6,14 % freies Borneol berechnet.

Bei der Wasserdampfdestillation der Blätter von *Juniperus virginiana* (red cedar) erhielten Sch. u. Co. (Sch. **1898**, I, 14) ein Öl vom Volumgew. $d = 0,887$, $\alpha_D = +59^0 25'$; es enthält viel d-Limonen neben wenig Pinen. Die hochsiedenden Anteile wurden verseift und als Säure Valeriansäure nachgewiesen. Die alkoholischen Anteile wurden fraktioniert, die Fraktion 210—215° erstarrte beim Abkühlen; es konnte Borneol vom Smp. 203—204° nachgewiesen werden, so daß das echte Cedernblätteröl hauptsächlich aus Limonen mit Cadinen und etwas Borneol, sowie kleinen Mengen von Bornylestern und Pinen besteht. — Auch im Lebensbaumöl (*Thuja occidentalis* L.) finden sich Borneol bzw. seine Ester. Wallach (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1901**, Heft 1, 11) wies im Thujaöl neben Thujon und Fenchon auch l-Borneol bzw. dessen Ester nach.

Gramineae.

Das Citronellöl (*Andropogon Nardus* L.), welches als charakteristischen Bestandteil das Citronellal, außerdem Geraniol, Methyleugenol in wechselnden Mengen je nach der Herkunft des Öles und ferner Sesquiterpene enthält, weist auch einen Gehalt an Borneol auf. Sch. u. Co. (Sch. **1894**, I, 15) stellten fest, daß l-Borneol vorhanden ist zu ungefähr 1—2 %, $\alpha_D = -31,82^0$ bei 100 mm Rohrlänge, Smp. 203—204°. Von einem anderen Öle (Sch. **1899**, II, 17) konnte nachgewiesen werden, daß ca. 8,23 % Borneol vorhanden sind, Smp. 203°, $[\alpha]_{D_{20}} = -33^0 19'$ (Chloroform), Smp. des Phenylurethans 138—139°.

Zingiberaceae.

Im Ingweröl (*Zingiber officinale* Roscoe) kannte man bis vor kurzem nur Kampfen, Phellandren (Bertram u. Walbaum, J. pr. II, **49** [1894], 18) und Zingiberen (v. Soden und Rojahn, Pharm. Ztg. **45** [1900], 414). Sch. u. Co. (Sch. **1905**, II, 34) destillierten afrikanischen Ingwer mit Wasserdämpfen und erhielten ein Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15} = 0,8853$, $\alpha_D = -42^0 16'$, $n_{D_{20}} = 1,49262$, V. Z. = 6,2, nach der Acetylierung 42 gleich 9,8 % freien Alkohols der Formel $C_{10}H_{18}O$; es wurden Cineol und Citral nachgewiesen. Die Fraktion vom $Sdp._5 = 90—105^0$ erstarrte, Smp. 204°; Kristalle besaßen Geruch nach Borneol; weitere Mengen Borneol, sowie vielleicht etwas Geraniol konnten aus dem flüssig gebliebenen Anteil der Fraktion mit Phtalsäureanhydrid als Phtalestersäure nachgewiesen werden, Smp. der Bornylphtalestersäure bei 164°.

Aus dem Siam-Cardamomen-Öl (*Amomum Cardamomum* L.), welches wahrscheinlich Flückiger (Pharmacognosie, II. Aufl., 853) in Händen gehabt hat, scheiden sich kampferartige Bestandteile ab. Durch Wasserdampfdestillation der Siam-Cardamomen gewannen Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 9) zu 2,4 % ein bei gewöhnlicher Temperatur halbfestes, nach Kampfer und Borneol riechendes Öl: $d_{42} = 0,905$, $\alpha_D = +38^0 4'$, V. Z. = 18,8, nach

dem Acetylieren 77,2 (entsprechend 22,5 % Borneol im ursprünglichen Öl). Durch Abschleudern mit der Centrifuge wurden aus 800 g Öl 100 g Kristalle gewonnen, die in heißem Petroläther gelöst wurden. Beim Erkalten schieden sich ca. 40 g fast reines Borneol ab, welches nach der Reinigung bei 204° schmolz und $[\alpha]_D = + 42° 55'$ zeigte; außerdem konnte Kampfer vom Smp. 176—178° nachgewiesen werden.

Aristolochiaceae.

Die ätherischen Öle, welche durch Wasserdampfdestillation aus den Wurzeln von *Aristolochia Serpentaria* L. und *A. reticulata* Nutt. gewonnen werden, ähneln sich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Aus *A. S.* gewinnt man 1—2 % Öl von baldrianähnlichem Geruch, $d = 0{,}98—0{,}99$. Spica (G. **17** [1887], 313; J. **1887**, 2302) wies als wesentlichsten Bestandteil Borneol nach. Nach Peacock (Am. Journ. Pharm. **63** [1891], 257) enthält das Öl von *Arist. ret.* ein bei 157° siedendes Terpen, ev. Pinen, ferner Borneol, welches in Esterform vorkommt.

Power und Lees (Soc. **81** [1902], 59) unterwarfen das kanadische Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense*) einer erneuten chemischen Untersuchung und stellten fest, daß es komplizierter zusammengesetzt ist, als man bis dahin angenommen hatte. Sie fanden darin 1. ein Phenol $C_9H_{12}O_2$, 2. Pinen, 3. d-Linalool, 4. l-Borneol, 5. l-Terpineol, 6. Geraniol, 7. Eugenolmethyläther, 8. ein blaues Öl, 9. ein Lakton $C_{14}H_{20}O_2$, 10. Palmitinsäure, 11. Essigsäure, 12. ein Gemisch höherer und niederer Fettsäuren. Der Gehalt an Eugenolmethyläther betrug 36,9 %, an Estern ca. 27,5 %, während sich der Gesamtgehalt an Alkohol auf 34,9 % belief, so daß ca. 13,3 % Alkohole nicht verestert sind. Die Fraktion 208—216° wurde abgekühlt, es schied sich jedoch nichts aus; durch Oxydation mit Chromsäure wurde daraus Kampfer vom Smp. 175° gewonnen, $\alpha_D = - 40{,}3°$, Smp. des Oxims 115—116°. P. und L. schließen aus diesen Ergebnissen auf die Anwesenheit von l-Borneol.

Lauraceae.

Daß sich auch im Kampferöl (*Laurus Camphora*) Borneol findet, konnten Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 58) nachweisen, indem sie eine Kampferölfraktion vom Sdp. 210—222° mit Phtalsäureanhydrid behandelten; durch Verseifung usw. wurde ein Alkohol gewonnen, der in hexagonalen Blättchen kristallisierte, bei 203° schmolz und durch Oxydation Kampfer vom Smp. 176° lieferte, der durch das Semicarbazon vom Smp. 236° identifiziert wurde.

Hamamelidaceae.

Durch Wasserdampfdestillation der Blätter von *Liquidambar styraciflua* (Sch. **1898**, I, 58) wird zu 0,085 % ein ätherisches Öl gewonnen, $d = 0{,}872$, $\alpha_D = - 38° 45'$, V.Z. = 5,9, Acetylzahl = 25,2; „der Geruch des Öles ähnelt dem der Edeltannenöle, anscheinend enthält es neben Terpenen Borneol und Bornylacetat“.

Dipterocarpaceae.

Über das Vorkommen des d-Borneols in *Dryobalanops* Spezies (*D. aromatica* Gaertn., *D. Camphora*, *D. longifolia*, *D. Beccarii*) ist ausführlich oben berichtet worden. Nicht immer enthält der Borneokampferbaum das Borneol in seinem Holze bereits ausgeschieden; auch sind nicht alle Kampferbäume reich an Borneol, sondern es gibt Exemplare, namentlich scheint das bei jüngeren Bäumen der Fall zu sein, die wenig oder gar kein Borneol liefern, dafür aber flüssiges Borneokampferöl. Über das Vorkommen und die Gewinnung des Borneokampfers, wie sie von den Eingeborenen auf Borneo gehandhabt wird, vgl. Kremers (Pharm. Rev. **23** [1905], 7); einen Auszug hiervon finden wir bei Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 100), wonach die Eingeborenen beim Sammeln des Borneols allerlei religiöse usw. Gebräuche beobachten (vgl. auch Martius, A. **27** [1838], 63). Nach älteren Beobachtungen soll auch im flüssigen Borneokampferöl Borneol vorkommen; unter den späteren Beobachtungen bestreiten jedoch Lallemand (A. **114** [1860], 193) und Macewan (Pharm. Journ. London III, **15** [1885], 795 und 1045) das Vorkommen von Borneol im Öl. Virey (A. 5, 316) bringt als einer der ersten Mitteilungen über die Abstammung des Borneokampfers. Nach den bereits oben erwähnten Untersuchungen stellte Pelouze im Jahre 1841 die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ für Borneokampfer fest. 1857 fand alsdann Jeanjean (A. **101**, 94) im Krappfuselöl einen Kampfer $C_{10}H_{18}O$, der ebensoweit nach links drehte, wie das Borneol nach rechts ablenkte. Berthelot (A. **115**, 244) brachte alsdann Mitteilungen über den Bernsteinkampfer (vgl. oben S. 79; Sch. **1903**, I, 12), ebenso Rakusin (Chem. Ztg. **29** [1905], 669).

Labiatae.

Lange bekannt ist das Borneol in dem ätherischen Öl einer europäischen strauchartigen Pflanze, des Rosmarins (*Rosmarinus officinalis* L.). Bei den Griechen und Römern war die Pflanze bereits wegen ihres Gehalts an ätherischem Öl in Gebrauch, ebenso bei den Arabern. Im Capitulare Karls des Großen vom Jahre 812 gehört der Rosmarin zu den 73 Pflanzen, die als des Anbaus wert empfohlen werden. Villanovanus erwähnt im 13. Jahrhundert alsdann die Destillation der Pflanze mit Wasser. Mit Weingeist destilliert erhielt man das „Ungarisch-Wasser", welches zu Parfümeriezwecken diente. Der Kampfer des Rosmarinöls dürfte zuerst von Kunkel 1685 in Berlin beobachtet worden sein (vgl. G. und H., S. 777): K. spricht über Olea destillata; „darunter ist ein Gläslein mit oleo Anthos, darinne ein sal angeschossen ist". Diese Literaturstelle ist wichtig, weil wir daraus erkennen, daß man die festen Ausscheidungen ätherischer Öle als Salze auffaßte, weil die zuerst im festen Zustande ausgeschiedenen, in der Chemie erhaltenen Verbindungen, vielfach Salze waren: auch später noch wurde der Kampfer des Rosmarinöls häufiger beobachtet. Proust (Trommsd. Journ. d. Pharm. II, **8** [1800], 221) isolierte ihn. Man bezeichnete ihn mit dem Namen Kampfer, weil er in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Laurineenkampfer zeigte. Man fand

ferner sehr bald, daß sich durch Oxydation der Kampfergehalt des Rosmarinöls vermehrte. Aber erst BRUYLANTS (J. **1879**, 944) konstatierte, daß neben dem Kampfer auch Borneol vorhanden ist. Der Kampfer $C_{10}H_{16}O$ war zuerst von LALLEMAND (A. **114** [1860], 197) festgestellt worden. MONTGOLFIER (Bl. II, **25** [1876], 17) fand jedoch, daß der Kampfer ein Gemisch von Rechts- und Links-Kampfer sei. GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. **235** [1897], 586) ermittelten alsdann den Borneolgehalt zu ca. 16,6—18,5 %. Wir können Kampfer von Borneol trennen, indem wir nach HALLER (C. r. **108** [1889], 1308) das Borneol in einen sauren Ester, vielleicht der Bernstein- oder Phtalsäure, überführen, oder aber, indem wir nach BECKMANN den Kampfer in das Oxim verwandeln, alsdann mit H_2SO_4 ausziehen und ausäthern, wobei das Borneol in den Äther geht usw. HALLERS Meinung geht dahin, daß im Rosmarinöl sowohl d- wie l-Borneol genau so wie d- und l-Kampfer vorkommen.

Auch im Spiköl (*Lavandula Spica*) konnte BRUYLANTS 1879 (a. a. O.) Borneol konstatieren, ebenso weiter sowohl BOUCHARDAT und VOIRY (C. r. **106** [1888], 551), als auch BOUCHARDAT (C. r. **117** [1893], 53 und 1094); es wurde als d-Borneol nachgewiesen und durch Überführung in den schwer flüchtigen Benzoesäureester vom Kampfer getrennt.

In dem nahe verwandten spanischen Lavendelöl, welches wesentlich verschieden ist von dem französischen Lavendelöl, konnte CHARABOT (Bl. III, **17**, 378) neben nur 3 % Ester erhebliche Mengen alkoholischer Bestandteile nachweisen. Das Volumgewicht des Öles war größer als das des französischen Lavendelöls; das Rohöl war rechtsdrehend. Durch fraktionierte Destillation konnte CHARABOT Anteile vom Sdp. 211—213° gewinnen und in ihnen Borneol vom Smp. 204° konstatieren.

Das Salbeiöl (*Salvia officinalis* L.) enthält Pinen, Cineol, Tanaceton und Borneol. ROCHLEDER (A. **44** [1842], 4) erhielt durch Oxydation des Salbeiöls Kampfer; letzterer konnte ursprünglich im Öl enthalten oder erst durch Oxydation von z. B. Borneol entstanden sein. SUGIURA und MUIR (J. **1878**, 980) hatten durch Abkühlen Kristalle erhalten, die verschiedene Eigenschaften des Kampfers zeigten. SCH. u. Co. (SCH. **1895**, II, 40) entschieden die Frage über die Zusammensetzung des Kampfers im Salbeiöl, indem nach möglichster Entfernung des Tanacetons die Fraktionen, welche in der Nähe des Siedepunkts des Kampfers übergingen, wiederholt fraktioniert wurden. Fraktion 205—255° mußte nach der Acetylierung ungefähr 8 % eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$ enthalten, welcher durch Behandlung mit Benzoylchlorid usw. isoliert wurde. Durch Verseifen des Benzoates wurde schließlich Borneol vom Smp. 204° gewonnen; eine 10 %ige alkoholische Lösung des Alkohols drehte + 23′, so daß wahrscheinlich ein Gemisch von Rechts- und Links-Borneol vorlag, in welchem die Menge des ersteren überwog. Kampfer konnte in diesem Öl nicht nachgewiesen werden, ist aber vielleicht in andern Ölen vorhanden.

Im Thymianöl (*Thymus vulgaris* L.) kommen außer dem charakteristischen Bestandteil Thymol auch l-Pinen und Cymol vor; im französischen Thymianöl konnten SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 57) an den von 195—230°

siedenden Fraktionen einen deutlichen Geruch nach Borneol und Linalool konstatieren. Durch Oxydation gewannen sie daraus Kampfer und Citral. „Aus der Bildung des ersteren läßt sich auf das Vorhandensein von Borneol im Thymianöl schließen. Die Entstehung des letzteren macht die Gegenwart von Linalool in hohem Grade wahrscheinlich"; vgl. auch LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 1009).

Valerianaceae.

Im Baldrianöl (*Valeriana officinalis* L.) finden sich Ester des Borneols und zwar der Ameisen-, Essig-, Butter- und Baldriansäure (vgl. dieselben). Ebenso konnten im Kessowurzelöl (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) Bornylacetat und -valerianat nachgewiesen werden (BERTRAM und GILDEMEISTER, Ar. **228** [1890], 483).

Compositae.

Blumea balsamifera D. C. ist eine in Indien einheimische, halb strauchartige Composite und kommt vom Himalaya bis nach Singapore und dem Malayischen Archipel vor, ebenso trifft man sie in China, sowie auf Formosa. Werden die Pflanzenteile der Wasserdampfdestillation unterworfen, so wird der sog. N'gai-Kampfer, N'gai-fên, gewonnen; rektifiziert heißt er N'gai-p-'ien. Über diesen Kampfer vgl. PLOWMAN (Pharm. Journ. London III [1874], **4**, 710), FLÜCKIGER (Pharmaceutical Journ. 18. April 1874) und HALLER (vgl. oben Kampfole). SCH. u. Co. (SCH. **1895**, I, 74) beobachteten für das Borneol aus *Blumea balsamifera*: Smp. 204°, $[\alpha]_D = -39^0 25'$.

Das Goldrutenöl (*Solidago Canadensis*) besteht zu 85 % aus Terpenen (wesentlich Pinen, etwas Phellandren und Dipenten, vielleicht auch Limonen); in den höher siedenden Anteilen wurden Cadinen und 9,2 % Borneol, wovon 3,4 % als Acetat vorhanden waren, konstatiert (SCH. **1891**, II, 40; **1894**, I, 57; **1897**, I, 53).

Nach den Untersuchungen von DESSAIGNES und CHAUTARD (J. pr. **45** [1848], 45; Journ. pharm. Chim. III, **44**, 15) scheidet das Mutterkrautöl (*Pyrethrum Parthenium* Sm.) ein Stearopten ab, das sie für identisch mit dem gewöhnlichen Kampfer halten. SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 71) untersuchen ein selbst destilliertes Öl, erhalten aus Pflanzen eigener Anpflanzung; es war in einer Ausbeute von 0,068 % gewonnen worden. $d_{15} = 0{,}960$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich hexagonal ausgebildete Kristalle aus, Smp. 203—204°, $\alpha_D = -36{,}1^0$, wahrscheinlich finden sich auch Bornylester in dem Öl, da V. Z. = 131° war. Kampfer konnte dagegen im Öl nicht festgestellt werden.

Schließlich sei erwähnt, daß auch im Rainfarnöl (*Tanacetum vulgare*) außer Tanaceton und Kampfer Borneol vorhanden ist. BRUYLANTS (B. **11**, 449) erhielt durch Oxydation der Fraktion vom Sdp. 203—205° Kampfer und schloß daraus auf das Vorkommen von Borneol $C_{10}H_{18}O$. SCH. u. Co. (SCH. **1895**, II, 35) gewannen bei der fraktionierten Destillation beim Sdp. 205° ein Gemisch von Kampfer und Borneol, das sie nach

Haller (C. r. **108**, 1308) durch Überführung des Borneols in den sauren Bernsteinsäureester trennten. „Auf diese Weise wurde eine große Menge Camphor und verhältnismäßig sehr wenig Borneol erhalten.“ In einem Öl, welches aus England stammte, konnten Sch. u. Co. einen so großen Gehalt an Kampfer feststellen, daß bereits bei 0° eine beträchtliche Abscheidung statthatte. Das Öl „dreht den polarisierten Lichtstrahl nämlich fast ebenso stark nach links (−27° bei 100 mm), wie das amerikanische in der Regel nach rechts dreht.“

Das Edelschafgarbenöl (*Achillea nobilis*) wurde von Echtermeyer (Ar. **243** [1905], 238) einer erneuten chemischen Untersuchung unterworfen (vgl. Bley, Ar. **52** [1835], 124). Der Estergehalt des Öles betrug 18,2%, ferner wurden 13,1% freien Alkohols nachgewiesen. Als Alkohol wurde besonders Borneol konstatiert, Smp. 203°, Smp. des Urethans 139° und des Bromaladditionsprodukts 104—105°. —

Wie bereits betont, findet sich das Borneol außer im freien Zustande auch verestert in verschiedenen Ölen. Besonders sei erwähnt das Bornylacetat im ätherischen Öl von *Inula graveolens* L. Desf.; letzteres zeigt: $d_{15} = 0{,}9754$, $\alpha_D = -36^0 40'$, S. Z. = 8,45, E. Z. = 161,3, E. Z. nach Acetylierung 239,38; auf Zusatz von 70%igem Alkohol tritt starke Paraffinausscheidung ein (Sch. **1905**, I, 83). „Dem Geruch nach zu urteilen, enthält das Öl Bornylacetat.“ —

Aus den vorstehenden Mitteilungen ist zu ersehen, daß das Borneol sowohl in seiner rechts-, als auch in seiner linksdrehenden Modifikation vorkommt, daß es sich in ätherischen Ölen findet, die von Pflanzen stammen, welche ihrerseits Vertreter eines großen Teiles des natürlichen Pflanzensystems sind. Es kommt zuweilen zusammen mit seinem Oxydationsprodukt, dem Kampfer, vor, selten mit dem Kampfen. Die Muttersubstanzen, aus denen sich das Borneol in der Pflanze bildet, kennen wir nicht.

Aber nicht nur die natürlichen Quellen der ätherischen Öle stehen uns zu Gebote für die Gewinnung des d- und l-Borneols, sondern wir sind auch imstande, das d- und l-Borneol auf anderem Wege, künstlich, zu erhalten. In erster Linie ist es das Kampfermolekül, von welchem aus wir durch Reduktion zum Borneol gelangen können. Wir verdanken besonders Gerhardt und Berthelot die Erkenntnis, daß das Borneol sich zum Kampfer verhält wie ein Alkohol zu seinem Oxydationsprodukt; allerdings sahen beide den Kampfer als Aldehyd an. Berthelot reduzierte den Kampfer durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und nennt das erhaltene Reduktionsprodukt „Camphol“. Letzteres polarisierte aber anders als Borneol; man erklärte die Verbindungen nicht ohne weiteres für identisch, womit man auch das Richtige getroffen hatte. Den unendlichen Mühen späterer Chemiker war es vorbehalten, Klarheit über diese „Camphole“ zu bringen. Zunächst stellte alsdann Baubigny Borneol durch Reduktion des Kampfers in indifferenten Lösungsmitteln mit Natrium

her. MALIN, KACHLER, MONTGOLFIER, BOUCHARDAT und LAFONT, HALLER, BRÜHL und BECKMANN beschäftigen sich sämtlich mit dieser Reduktionsmethode. JACKSON und MENKE reduzieren den Kampfer mit Natrium in alkoholischer Lösung, eine Reaktion, die später so überaus fruchtbringend wirken sollte. An Stelle 95%igen Alkohols wendet man aber besser absoluten an.

Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß wir durch Verseifung der Bornylester ebenfalls sehr reines Borneol erhalten können.

Aber auch in den Terpenen haben wir ein Ausgangsmaterial für die Darstellung des Borneols. BOUCHARDAT und LAFONT zeigten zuerst, daß man durch Erhitzen von französischem Terpentinöl mit Benzoesäure den Benzoesäureester des l-Borneols erhalten kann; an Stelle der Benzoesäure lassen sich auch andere Säuren, z. B. auch zweibasische Säuren wie Oxalsäure, sowie auch Pikrinsäure verwenden; aber immerhin lassen diese direkten Verfahren, Ester des Borneols zu erhalten, in bezug auf die Ausbeute zu wünschen übrig. Über die Darstellung des Borneols aus Pinen durch Trichloressigsäure vgl. Pinen (REYCHLER; vgl. WAGNER und ERTSCHIKOWSKY, B. **32**, 2306, Anm.). Bei der Destillation von Rohcolophen (Produkt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl) soll i-Borneol entstehen (ARMSTRONG, TILDEN, B. **12**, 1755). Behandelt man festes Terpentinölhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig bei 200°, so soll sich nach MARSH und STOCKDALE (Soc. **57**, 963) i-Bornylacetat bilden.

Von der Umwandlung des Isoborneols in Borneol ist zu erwähnen, daß sie am besten über den Kampfer geht, den man zuerst durch Oxydation darstellt; durch Reduktion gewinnt man alsdann aus dem Kampfer das Borneol. Auf diese Weise kommt man auch praktisch von den beiden Terpenen Pinen und Kampfen aus zum Borneol, indem man aus dem Pinen den künstlichen Kampfer, das wahre Bornylchlorid, darstellt und dieses in Kampfen umwandelt (vgl. dieses); aus dem Kampfen erhält man in guter Ausbeute nach dem BERTRAMschen Verfahren das Isoborneol, welches durch Oxydation Kampfer und letzterer durch Reduktion Borneol liefert, oder man arbeitet noch besser nach dem Verfahren von HESSE (B. **39**, 1141), nach dem man die Mg-Verbindung des Pinenchlorhydrat (des wahren Bornylchorids) darstellt, diese oxydiert und dann zerlegt.

TARDY gewinnt aus Terpentinöl Borneol (Journ. Pharm. Chim. VI, **20**, 57; C. **1904**, II, 1043), indem er Salicylsäure auf Terpentinöl einwirken läßt (vgl. jedoch D. R. P. 11. Juni 1904 v. HEYDEN). Nach letzterem Patent läßt sich Borneol, Isoborneol und Kampfer durch Einwirkung von Salicylsäure auf Terpentinöl, Verseifung der gebildeten Ester usw. gewinnen. Erwärmt man nach TARDY gleiche Teile Terpentinöl und Salicylsäure 50 Stunden lang auf 130° usw., so erhält man bei der fraktionierten Destillation Ester, welche unter 100 mm Druck zwischen 225 und 235° übergehen; durch Verseifung entsteht daraus Borneol. Der Ester schmilzt bei 44—45°, hat $\alpha_D = -34^\circ 20'$ und zeigt beim Stoß oder Reiben Phosphoreszenz.

Die Umwandlung des Isoborneols in Borneol wurde wiederholt gestreift. Daß Montgolfier (C. r. **83**, 341 und **89**, 101) „Isoborneol" durch Erhitzen mit Stearinsäure auf 200—220° in Borneol umgewandelt haben will, dürfte nur darauf beruhen, daß das Isoborneol durch Überführung in Kampfen zerstört wurde. Ebenso dürfte es sich mit vielen anderen Umwandlungsmethoden des Isoborneols in Borneol verhalten, so beim Erhitzen mit Benzoylchlorid usw. Dagegen scheint in der Tat bei der Darstellung des Isobornylxanthogenats nach Tschugaeff ein Teil des Isoborneols in Borneol umgewandelt zu werden. Ebenso dürfte auch beim Erwärmen von Isoborneol in Xylollösung mit Natrium Natriumbornylat gebildet werden. Eine Umwandlung der Halogensubstitutionsprodukte des Borneols in Borneol geht dagegen nur in äußerst geringem Maße vor sich wie bei allen gewöhnlichen sekundären Halogeniden. Nur wenn eine doppelte Bindung oder eine Ketogruppe usw. in der Nähe stehen, scheint das Halogen reaktionsfähiger zu werden, wie z. B. bei der Bildung der Carveoläther aus dem Limonentetrabromid.

Zur Reindarstellung des Borneols, sei es, daß wir von natürlich vorkommendem oder von künstlich dargestelltem Borneol ausgegangen sind, müssen wir zunächst ev. wiederholt fraktioniert destillieren. Die Fraktion von 200—210° können wir alsdann entweder in das bei 29° schmelzende Acetat oder in das bei 25,5° schmelzende Bornylbenzoat überführen; diese Reinigungsverfahren eignen sich besonders dann, wenn es vom Isoborneol getrennt werden soll. Zu dieser Trennung ist zu bemerken, daß das Isoborneol in allen Lösungsmitteln löslicher ist als das Borneol. — Vielfach kommt es vor, daß man Borneol von Kampfer trennen muß; alsdann verfährt man nach Haller (C. r. **108** [1889], 1308) in der Weise, daß man durch Erwärmen des Gemisches mit Bernstein- oder Phtalsäureanhydrid die sauren Borneolester darstellt, deren Natriumsalze in Wasser löslich sind, so daß man durch Ausäthern die Beimengungen wie Kampfer usw. entfernen kann. Oder man erhitzt das Gemisch mit Benzoesäure oder Stearinsäureanhydrid: die entstehenden Ester des Borneols sind schwer flüchtig und werden durch Wasserdampfdestillation vom Kampfer befreit. Schließlich kann man nach Beckmann das Gemisch oximieren und das Oxim durch Säure in wäßrige Lösung bringen, so daß durch Ausäthern das Borneol entfernt werden kann. — Die Reindarstellung des natürlichen Borneols wird am besten durch Sublimieren bewerkstelligt.

Die Totalsynthese des Borneols beruht auf der Totalsynthese des Kampfers (vgl. diese), wie sie von Komppa ausgeführt wurde.

Physik. Eig. des Borneols: Pelouze (A. **40**, 326) für Borneol aus *Dryobalanops Camphora*: Smp. 197,5—198°, Sdp. 212°; riecht nach Kampfer und Pfeffer, schmeckt brennend.

Gerhardt und Cahours (A. **38** [1841], 69), sowie Gerhardt (A. **45** [1843], 29) für Borneol aus Baldrianöl: gleicht in seinen Eigenschaften dem Borneokampfer.

Biot (C. r. **11** [1840], 374) stellt die Rechtsdrehung des Borneokampfers fest: dreht weniger stark als Kampfer.

Jeanjean (A. **101**, 94) findet für das Borneol des Krappfuselöls, daß es genau so stark nach links dreht wie der Borneokampfer nach rechts.

Berthelot (A. ch. III, **56**, 51; A. **110**, 368) für das Borneol aus Bernsteinöl: dreht nur $^1/_{10}$ so stark als das künstliche Kampfol, welches seinerseits je nach der Erhitzungszeit des Kampfers mit alkoholischem Kali mehr oder weniger schwächer dreht als Borneol.

Berthelot und Buignet (C. r. **50**, 606; A. **115** [1860], 244) beobachten das Rotationsvermögen des Borneokampfers zu $+ 33,4^0$, während das des Bernsteinkampfers $= + 4,5^0$ ist, das des künstlich dargestellten Kampfols $= + 44,9^0$ (nicht rein) und das des Kampfers aus Krappfuselöl $= - 33,4^0$.

Baubigny (Z. **1866**, 408; **1867**, 71; **1868**, 298, 481, 647) findet für die Polarisation des künstlich dargestellten Kampfols aus Kampfer in absoluten Lösungsmitteln mit Natrium wechselnde Werte der Drehung.

Kachler (A. **162**, 259; A. **164**, 75; A. **197** [1879], 86): natürliches Borneol zeigt Sdp. 212^0, Smp. 197,5—198^0: $\alpha_D = + 33^0\,4'$, nach Berthelot dargestellt $\alpha_D = + 44^0\,9'$, nach Baubigny $\alpha_D = + 42^0\,4'$.

Montgolfier (C. r. **83** [1876], 341; C. r. **89** [1879], 101) beobachtet für natürliches d-Borneol $[\alpha]_D = + 37^0$, für künstliches Borneol aus Kampfer durch Reduktion nach Baubigny gewonnen und gereinigt durch Erhitzen mit Stearinsäure usw. ebenfalls $[\alpha]_D = + 37^0$.

Über die physikalischen Daten, welche Bouchardat und Lafont für die Kampfole aus Pinen und Kampfen erhalten, vgl. oben S. 82.

Haller (C. r. **103**, 151) für das Baldriankampfol und das N'gai-Borneol: Smp. 208,8^0, $[\alpha]_D = - 37,77^0$. — Sch. u. Co. (Sch. **1895**, I, 74) beobachten für das l-Borneol des N'gai-fêns: $[\alpha]_D = - 39^0\,25'$.

Haller (C. r. **104**, 66): die natürlichen Borneole drehen gleich stark nach rechts oder links, und zwar: $[\alpha]_D = \mp 37^0$: die Borneole aus der Krappwurzel, aus dem Baldrianöl, aus dem Öl von *Blumea balsamifera* und *Pyrethrum Parthenium* drehen nach links, dagegen der Borneokampfer nach rechts; das Borneol aus Bernsteinöl ist ein Gemisch von racemischem Borneol mit rechtsdrehendem.

Haller (C. r. **105** [1887], 68 und **110** [1890], 151) gibt für razemisches Borneol, erhalten durch Zusammenmischen von d- und l-Borneol: Smp. 210,3^0 an; das Gemisch liefert ein flüssiges Acetat und ein Urethan vom Smp. 140^0.

Haller (C. r. **109**, 187): die Drehung des Borneols bleibt in allen Lösungsmitteln dieselbe, $[\alpha]_D = \mp 38,5^0$, dagegen wechselt jene des Isokampfols je nach dem Lösungsmittel.

Haller (A. ch. VI, **27** [1892], 392): Borneol, Smp. 208,4^0, $[\alpha]_D = + 37,33^0$ usw. Vgl. ausführliche Angaben oben S. 86.

Bertram und Walbaum (J. pr. II, **49**, 1) für Borneol: Kristallform hexagonal, Smp. 203—204^0, Sdp. 212^0; Isoborneol: hexagonal, Smp. 212^0, Sdp. unbestimmbar.

Beckmann (A. **250** [1888], 353; J. pr. II, **55** [1897], 31): d-Borneol, Smp. 203^0, $[\alpha]_D = + 37,44^0$, l-Borneol, Smp. 204^0, $[\alpha]_D = - 37,74^0$.

Brühl (B. **24** [1891], 3377): Smp. für Borneol aus Borneolkohlensäure 206—207°; (unkor.); mit Natrium und Alkohol gewonnenes zeigte einen um etwa 1° niedrigeren Schmelzpunkt.

Tschugaeff (B. **31**, 1775) für l-Borneol: $[\alpha]_D = -39{,}0°$.

Kuhara (Am. **11**, 246): spez. Gew. = 0,8083 bei 209,7°.

Plowman (J. **1874**, 537): spez. Gew. 1,011.

Louginine (A. ch. VI, **18**, 389): Verbrennungswärme = 1464,7 Kal.

Kanonnikow (J. pr. II, **31**, 348): Molekularbrechungsverm. = 76,56.

Dobrochotow (Ж. **27**, 344) bestimmt die Geschwindigkeit der Esterbildung.

Flückiger (J. **1874**, 538) gibt an für l-Borneol: kleine reguläre (?) Kristalle.

Perkin (Soc. **81**, 309, 317) bringt Daten über das optische Brechungsvermögen und über die magnetische Rotation des d-Borneols.

Biltz (Ph. Ch. **27**, 541) bringt Angaben über das kryoskopische Verhalten. — Vgl. auch Des Cloizeaux (C. r. **70**, 1212).

Über sämtliche physikalische Daten vgl. man auch die Angaben unter Gewinnung, Isolierung usw. des Borneols, da an dieser Stelle Wiederholung vermieden werden soll. Tsch. (Ж. **36** [1904], 988; C. **1905**, I, 93) regeneriert d- und l-Borneol aus reinen Xanthogensäuremethylestern und findet den Smp. beider Borneole bei 208°, $[\alpha]_D = +38{,}39°$ bzw. $-38{,}23°$.

Physiol. Eig. des Borneols. Das Borneol besitzt in reinem Zustande einen eigentümlichen, etwas an den des Pfeffers erinnernden Geruch, der jedoch deutlich verschieden ist von jenem des Isoborneols. Im übrigen gleicht es in physiologischer Hinsicht dem Kampfer. Über die Borneolglucuronsäure, die nach der Verfütterung von Borneol im Harne nachgewiesen werden kann, vgl. weiter unten.

Chem Eig. des Borneols. Einmal besonders durch die sekundäre Alkoholgruppe, sodann durch die bicyklische Natur des Pentoceansystems sind die dem Borneol eigentümlichen Reaktionen bedingt. Die Hydroxylgruppe läßt sich schwer reduzieren, so daß man direkt nicht ohne weiteres zu dem zugehörigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ gelangen kann. Die Substitution der Hydroxylgruppe durch Halogen unter Erhaltung des Borneoltypus gestaltet sich auch schwierig, so daß die wahren Halogenderivate des Borneols auf andere Weise, und zwar hauptsächlich aus dem Pinen, gewonnen werden müssen. Oxydationen lassen sich an dem Borneol mehr oder weniger leicht ausführen, sei es, daß sie nur bis zu dem zugehörigen Keton, dem Kampfer, gehen oder daß weitere Oxydationsprodukte des letzteren entstehen. Da eine doppelte Bindung im Borneol nicht vorhanden ist, so haben wir auch keine Anlagerungsprodukte mit N_2O_3, NOCl usw. zu erwarten; dagegen bildet das Borneol wie das Menthol zahlreiche Äther und Ester.

Die **Reduktion** des Borneols wurde verschiedentlich versucht. Semmler (B. **33**, 774) konnte aus Borneol durch Reduktion mit Zinkstaub keinen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ gewinnen, erhielt dagegen aus dem Isoborneol ein Gemenge von $C_{10}H_{18}$ und Kampfen. — Berthelot (Bl. II, **11**, 98;

J. 1869, 334) teilt die Resultate mit, die er bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pinenhydrochlorid, Dipentendichlorhydrat, Menthol, Borneol und Kampfer erhalten hat. In allen Fällen gewann er Terpilenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Decylenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ und etwas Amylwasserstoff C_5H_{12}. Er wies ferner nach, daß der so erhaltene Terpilenwasserstoff bei abermaliger Behandlung mit Jodwasserstoff vollständig in Decylenwasserstoff übergeht (vgl. auch Weyl, J. **1868**, 496). Bei allen diesen Versuchen mit Jodwasserstoffsäure müssen Ringsprengungen stattgefunden haben, so daß wir uns nicht mehr im Pentoceansystem befinden.

Um den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der dem Borneol zugrunde liegt, und den wir oben als Kampfan bezeichnet haben, zu gewinnen, können wir vom Pinenhydrochlorid (dem wahren Bornylchlorid) ausgehen, indem wir nach Letts (Brit. Assoc. 1876, B. **13** [1880], 793) oder Montgolfier (C. r. **87** [1878], 840) Natrium auf dasselbe einwirken lassen, oder indem wir nach Kachler und Spitzer (B. **13** [1880], 615 und 2236) Natrium auf eine kochende Benzollösung von Pinenhydrochlorid reagieren lassen, oder nach v. Rosenberg (Heusler, Die Terpene, S. 41) oder Semmler (B. **33** [1900], 777, 3424) Pinenhydrochlorid mit Natrium und Alkohol reduzieren; schließlich stellte Aschan (B. **33** [1900], 1006; A. **316** [1901], 196 und 234) durch Reduktion von Pinenhydrojodid (Bornyljodid) Kampfan dar: Smp. 153°, Sdp. 160—162°.

Zelinsky (B. **35** [1902], 4417) erhielt die Kampfancarbonsäure aus Bornyljodid; letzteres gewann er, indem er überschüssige rauchende Jodwasserstoffsäure auf d- bzw. l-Borneol in zugeschmolzenen Röhren bei 100° einwirken ließ. Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Kampfancarbonsäure entstand ein flüssiger Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$. Z. sagt darüber: „Bei gewöhnlicher Temperatur ist er flüssig und stellt allem Anscheine nach eine flüssige Modifikation des festen Kampfans dar; diese flüssige Form hat folgende Eigenschaften: Sdp. 157—159°; $d_{21/4} = 0{,}8413$; $n_{D_{21}} = 1{,}4548$; M.R. = 44,54; Theorie für $C_{10}H_{18}$ = 43,93. Refraktionsinkrement = 0,61. Der Kohlenwasserstoff ist optisch aktiv.“ Dieser Kohlenwasserstoff wurde als Nebenprodukt sowohl aus dem Bornyljodid, als auch aus dem Pinenjodhydrat gewonnen. — Hierzu ist zu bemerken, daß es außerordentlich schwer ist festzustellen, ob in den Jodiden Bornyljodid oder Isobornyljodid bzw. Kampfenjodhydrat vorliegt. Kaum kann dieser flüssige Kohlenwasserstoff seine Entstehung dem wahren Bornyljodid verdanken; aus dem Isobornyljodid könnte er entstehen, wenn während der Reaktion ev. eine Umlagerung in den Kampfentypus statthat, wobei gleichzeitig CO_2-Abspaltung vor sich geht, so daß wir ev. analoge Verhältnisse haben wie bei der Behandlung des Isoborneols mit Zinkstaub; es würde dann Isokampfan vorliegen, dem ev. etwas Kampfan und Kampfen beigemengt wären. Das Gemenge kristallisiert schwer.

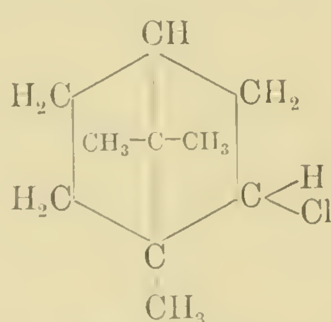
Freies Halogen wirkt auf Borneol nach verschiedener Richtung hin ein. Chlor oxydiert Borneol ebenso wie Isoborneol bei Abwesenheit oder Gegenwart von Wasser hauptsächlich zu Kampfer (Pat. Anm. 40378 von J. F. Boehringer u. Söhne). — Brom gibt zunächst auch wohl Kampfer,

dann aber bilden sich Monobromkampfer und Borneolbromid (KACHLER, A. **164**, 78). Trägt man nach WALLACH (A. **230**, 226) Brom in eine Lösung von Borneol in Ligroin ein, so scheiden sich gelbrote Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen

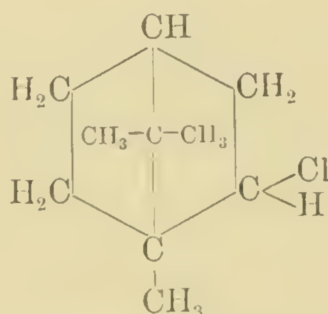
Bromids $C_{10}H_{18}OBr_2$ ab. Kalilauge oder Alkohol zerlegen das Bromid unter Bildung von Borneol und Kampfer. Bleibt das Bromid unter Ligroin stehen, so zerfällt es unter Bildung von Hydrobromidborneol $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HBr$. Über die Einwirkung von Brom auf Borneol bei Gegenwart von PCl_3 vgl. MARSH und GARDNER (Soc. **71** [1897], 286).

Halogenwasserstoffsäuren lagern sich in der Kälte direkt an Borneol an (WALLACH, A. **230**, 226). Das Hydrobromidborneol $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HBr$ bildet sich, wie eben erwähnt, durch Umlagerung aus dem Bromid; es fällt jedoch auch direkt als kristallinischer Niederschlag aus beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Borneol in Ligroin. Durch Alkohol wird dem Hydrobromid aller Bromwasserstoff entzogen. — Das Hydrojodid $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HJ$ stellt WALLACH in analoger Weise durch Einleiten von HJ in eine Lösung von Borneol in Ligroin dar; es bildet Kristalle, die sich beim Aufbewahren zersetzen.

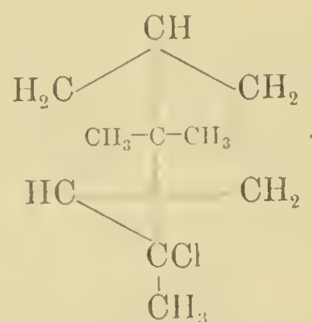
Läßt man jedoch die Halogenwasserstoffsäuren in feuchtem Zustande auf Borneol einwirken, oder verwendet man an Stelle der Halogenwasserstoffsäuren PCl_5, so wird primär zweifellos die Hydroxylgruppe des Borneols durch Halogen ersetzt und wir bekommen z. B. das dem Borneol entsprechende wahre Bornylchlorid, das wir auf andere Weise bequem aus dem Pinen darstellen können. Zum besseren Verständnis der Reaktion sei erwähnt, daß wir folgende drei Verbindungen z. B. $C_{10}H_{17}Cl$ auseinanderhalten müssen:



Bornylchlorid
Pinenchlorhydrat



Isobornylchlorid



Kampfenchlorhydrat

Wir nehmen in diesem Falle an, daß das Isoborneol ein sekundärer Alkohol ist und daß das Cl-Atom in dem Isobornylchlorid nicht mit dem dimethylierten Brückenkohlenstoffatom auf derselben Seite des Ringes liegt; es wird ferner angenommen, daß das wahre Kampfenhydrochlorid bisher nicht bekannt ist, sondern daß bei der Einwirkung von HCl auf Kampfen sofort eine Umlagerung in den Kampfertypus stattfindet und Isobornylchlorid gebildet wird.

Wenn sich bei der Einwirkung von Salzsäure, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, PCl_5 usw. primär das wahre Bornylhalogenid gebildet hat, so scheint außerordentlich leicht, vielleicht schon in statu nascendi, ein

Austausch des an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs mit dem Halogenatom stattzuhaben, so daß alsbald die Isobornylhalogenide entstehen. Diese Isobornylhalogenide müßten demnach auch aus dem Kampfentypus sehr leicht unter Rückbildung des Kampfertypus gebildet werden, indem bei der Einwirkung des Halogenwasserstoffs auf Kampfen durch Herantritt des Chloratoms an den einen Fünfring der letztere gelockert erscheint, so daß eine leichte Aufspaltung statthat und sich der Kampfertypus bildet. Eine derartige Auflockerung scheint immer dann einzutreten, wenn ein tertiäres Wasserstoffatom durch Halogen oder Hydroxyl ersetzt wird.

Hiernach müssen wir als stabile Formen für die Halogenverbindungen des Pentoceansystems, des Kampfans bzw. Isokampfans, die Isobornylhalogenide ansehen, wenn wir unter stabiler Form diejenige verstehen, in welche die anderen sich mehr oder weniger leicht umlagern; daß Isobornylchlorid aber alsdann ebenfalls nicht beständig ist, sondern leicht Halogenwasserstoff abspaltet, ist wiederholt erwähnt worden. Beständiger, d. h. weniger zersetzlich, sind zweifellos die wahren Bornylhalogenide. Wir haben also genau dieselben Verhältnisse wie bei den Alkoholen Borneol, Isoborneol und Methylkampfenilol. Auch bei diesen drei Alkoholen nehmen wir wahr, daß das Isoborneol das Endreaktionsprodukt ist, in das sich die beiden anderen mehr oder weniger leicht umwandeln lassen, daß es aber selbst leichter Wasser abspaltet; dagegen findet eine Umwandlung des Isoborneols in die beiden anderen Alkohole sehr schwer statt.

Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. Das wahre Bornylchlorid ist das Pinenhydrochlorid, Smp. 125°, Sdp. 210°; das aus linksdrehendem Pinen bereitete ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -30{,}687^\circ$ (Pesci, G. **18**, 223), $-26{,}3^\circ$ (Wallach, A. **252**, 156), während man das aus d-Pinen gewonnene bisher nur als wenig ablenkend fand; jedoch hat man bisher die wahre entgegengesetzt drehende Form des Pinens nicht verwendet. Über die weiteren Eigenschaften vgl. Pinenhydrochlorid und Pinen. Das Bornylchlorid ist aber auch auf andere Weise als aus dem Pinen zu gewinnen, indem man Borneol, wie erwähnt, mit Salzsäure oder PCl_5 behandelt. Je nach der Einwirkungstemperatur entsteht aber nur mehr oder weniger von dem wahren Bornylchlorid. Berthelot (A. ch. III, **56**, 78; A. **112** [1859], 366) läßt Salzsäure auf Borneol einwirken; er erhält dabei ein rechtsdrehendes Produkt, von dem er angibt, daß es dem künstlichen Kampfer gleiche, aber sich leichter mit alkoholischem Kali zersetze.

Kachler (A. **164**, 77) läßt auf Borneol verschiedenen Ursprungs PCl_5 einwirken; er erhält zunächst ein Chlorid vom Smp. 132°. Später (B. **11**, [1878], 460) läßt er d- und l-Borneol mit PCl_5 reagieren und gewinnt Chloride vom Smp. 147—148°, welche mit Salzsäure abspaltenden Mitteln Kampfen vom Smp. 51—52° liefern. Alsdann wird in der Arbeit von Kachler (A. **197** [1879], 92) der Smp. des Bornylchlorids zu 147° angegeben, sei es, daß man das Chlorid mittels PCl_5 oder mit Salzsäure aus dem Borneol gewinnt. Für das Kampfenchlorhydrat beobachten Kachler und Spitzer (A. **200**, 343) den Smp. 156—157°. — Riban

(B. 6, 1265 und 7, 1797; A. ch. V, 6, 383) stellt den Salzsäureäther des Borneols dar usw.

Wallach (A. 230 [1885], 231) gewinnt Bornylchlorid aus Borneol mittels PCl_5, indem er mit niedrig siedendem Petroläther überschichtet.

Bis zum Jahre 1887 kennt man demnach das bei 125° schmelzende Pinenchlorhydrat; ferner hat man aus dem Borneol durch Behandlung mit PCl_5 bzw. Salzsäure ein Bornylchlorid gewonnen, für welches der Smp. schwankend von 147—157° angegeben wird; schließlich wurde aus dem Kampfen das Kampfenhydrochlorid gewonnen, für das man ebenfalls vielfach einen Smp. von ca. 153° fand. Man hielt diese drei Verbindungen für verschieden.

Aus dem reinen „Camphol instable" Montgolfiers (β- oder Isocamphol Hallers), hatte man bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht das reine Chlorid dargestellt. Erst die bequeme Gewinnungsweise des Isoborneols aus Kampfen nach dem Bertramschen Verfahren machte diesen Körper leicht zugänglich. Jünger und Klages (B. 29 [1896], 544) und Reychler (B. 29, 697) stellen Isobornylchlorid dar, vergleichen es mit dem Kampfenhydrochlorid und sprechen beide für identisch an. Wagner und Brickner (B. 32 [1899], 2302) kommen zu demselben Resultat. Letztere Forscher beschäftigen sich eingehender mit den Halogeniden und sprechen die Ansicht aus, daß die wahren Halogenide des Borneols gewonnen werden aus, dem Pinen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff in absoluten Lösungen daß bei der Behandlung von Borneol mit Halogenwasserstoff oder PCl_5 nur in geringen Mengen das Bornylchlorid vom Smp. 125° entsteht, daß sich vielmehr hauptsächlich ein Chlorid bildet, welches identisch ist mit dem Isobornylchlorid und mit dem Kampfenhydrochlorid. W. und B. sind der Ansicht, daß nur ein einziges wahres sekundäres Chlorid existiere, und daß dies das Pinenhydrochlorid sei, daß hingegen das Isobornylchlorid, identisch mit dem Kampfenhydrochlorid, ein tertiäres Chlorid sei, daß also bei der Behandlung von Borneol mit PCl_5 eine Umwandlung des Kampfertypus in den Kampfentypus stattfinde.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß wir in der Tat nur zwei Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ kennen, das bei 125° schmelzende wahre Bornylchlorid und das bei ca. 157° schmelzende Isobornylchlorid; ist letzteres nun sekundär und dem wahren Bornylchlorid stereoisomer, so kennen wir das wahre Kampfenhydrochlorid bisher nicht.

In seinen Eigenschaften unterscheidet sich das Bornylchlorid vom Isobornylchlorid ähnlich wie das Borneol vom Isoborneol. Die Abspaltung der Salzsäure geht schwieriger vor sich beim Bornylchlorid als beim Isobornylchlorid (vgl. unter Pinen das Pinenhydrochlorid); es wird von Wasser und Alkalien beim Kochen nicht angegriffen und fällt nicht alkoholische Silbernitratlösung. Über die Behandlung von Pinenchlorhydrat in Eisessig mit Kaliumacetat bzw. Silberacetat, wobei sich verschiedene Produkte bilden, vgl. Wagner und Brickner (B. 32, 2308). Durch Erhitzen auf 250° wandelt sich das Bornylchlorid um in Isobornylchlorid (Kampfenhydrochlorid) (Marsh und Gardner, Soc. 59, 730). Beim Erhitzen mit Wasser

auf 200° spaltet es sich in Salzsäure und flüssige Kohlenwasserstoffe, denen Kampfen beigemengt ist. Beim Erhitzen mit Seife oder Natriumbenzoat, kurzum beim Erwärmen mit alkoholischen oder wäßrigen Lösungen von salzsäureabspaltenden Mitteln wird schließlich bei höherer Temperatur Salzsäure unter Kampfenbildung abgespalten.

Aus dem ganzen Verhalten des wahren Bornylchlorids geht demnach hervor, daß das Chloratom, wenn es einmal die Stellung, welche es im Bornylchlorid inne hat, eingenommen hat, es weder leicht eine Umlagerung in Isobornylchlorid erleidet, noch mit Wasserstoff unter Salzsäureabspaltung austritt; anderseits nehmen wir wahr, wie bei der Behandlung des Borneols mit Salzsäure oder PCl_5 die Verschiebung in das Isobornylchlorid bedeutend leichter vor sich geht. Wir müssen hierbei annehmen entweder, daß bei der Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor ein Platzwechsel des Chloratoms und des Wasserstoffatoms eintritt oder daß ein Chloratom vom PCl_5 nicht mit der Hydroxylgruppe, sondern dem Wasserstoffatom neben der Hydroxylgruppe reagiert. Ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei anderen sekundären Alkoholen, wie beim Menthol usw. vorzuliegen, nur treten diese Unterschiede in einem monocyklischen System nicht so deutlich zutage wie in einem bicyklischen.

Bornylbromid $C_{10}H_{17}Br$. Das wahre Bornylbromid haben wir in dem Pinenhydrobromid zu sehen, welches zuerst von DEVILLE (A. **37**, 181) dargestellt wurde, alsdann von PAPASOGLI (B. **10**, 84) und von WALLACH (A. **239**, 7); Smp. 90°, siedet nicht unzersetzt. Aus rechtsdrehendem Terpentinöl wird ein Hydrobromid erhalten, welches bei 81° schmilzt und inaktiv sein soll, während das aus linksdrehendem bei 87° schmilzt und $[\alpha]_D = -27{,}80°$ (PESCI, G. **18**, 223) bzw. $-24{,}6°$ (WALLACH, A. **252**, 156) zeigt (vgl. Pinenhydrobromid unter Pinen). — Aus Borneol und Brom bzw. Bromwasserstoff stellt KACHLER (A. **164**, 78 und **197**, 98) ein Bromid $C_{10}H_{17}Br$ dar, welches bei 74—75° schmilzt; bei der Destillation des aus Bornylbromid und Brom in Chloroform erhaltenen Produkts mit Chinolin entsteht Bromkampfen.

Bornyljodid $C_{10}H_{17}J$. Das Pinenjodhydrat suchte DEVILLE (A. **37**, 181) zuerst darzustellen und erhielt es als flüssige Verbindung; $d = 1{,}5097°$, $[\alpha]_j = -15{,}97°$. — KACHLER (A. **197** [1879], 99) teilt mit, daß beim Erhitzen von Borneol mit rauchender Jodwasserstoffsäure kein Jodid zu erhalten sei (vgl. weiter unten ZELINSKY). — v. BAEYER (B. **26**, 826) leitet trockne Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl und reduziert die erhaltene Verbindung zu Dihydrokampfen (?).

WAGNER und BRICKNER (B. **32** [1899], 2310) sättigen französisches Terpentinöl in Portionen zu je 50 g bei verschiedenen Temperaturen mit trocknem Jodwasserstoff und erhalten stets dasselbe Reaktionsprodukt; sie destillieren schließlich mit Wasserdampf ab. Beim Fraktionieren der übergehenden schweren Anteile gewinnen sie eine Hauptfraktion $Sdp._{11,5} =$ 113—115°. Zur weiteren Reinigung wurde die letztere 10 Stunden lang mit weingeistiger Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein Teil reagiert und Kampfen bildet. Der nicht angegriffene Teil wird fraktioniert

destilliert und eine Hauptfraktion erhalten vom Sdp.$_{15}$ = 118—119°; diese wird in einer Kältemischung fest, um bei —3° wieder zu schmelzen, ist sehr beständig, $d_{20/0}$ = 1,4635, $[\alpha]_D = -32°40'$, gibt an weingeistige Kalilauge bereits auf dem Wasserbade, wenn auch langsam, HJ ab und läßt sich in kurzer Zeit vollkommen entjoden, wenn man die Einwirkung bei 160—170° vor sich gehen läßt. Ganz besonders leicht wird das Jodid von Silberacetat in Eisessig angegriffen: dabei liefert es neben Kampfen und den Bornylacetaten Dipenten und Terpineol. W. und B. schließen daraus, daß, da letztere Produkte aus dem Jodid mit weingeistiger Kalilauge nicht entstehen, Terpinyljodid dem Pinenjodhydrat nicht beigemengt sein kann, sondern daß in der Tat Terpineol und Dipenten aus dem Pinenjodhydrat entstehen. —

W. und B. (a. a. O., S. 2317) lassen auf Borneol, das sie mit wenig Wasser benetzen, bei Wasserbadtemperatur gasförmiges HJ einwirken usw. Sie erhalten aus 200 g Borneol, nachdem sie es analog dem Pinenjodhydrat behandelt haben, 57 g schweres, unter 12 mm Druck bei 112—113° siedendes Öl; sie sind der Ansicht, daß bei dieser Behandlungsweise zwei Jodide entstehen, von denen das eine leichter, das andere schwerer angegriffen wird. Es gelingt ihnen durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge schließlich dasselbe Jodür zu erhalten, wie es das Pinenjodhydrat darstellt: Sdp.$_{16}$ = 118—119°, $d_{20/0}$ = 1,4617; es ist nur schwach rechtsdrehend, erstarrt in der Kälte, um bei —13° wiederum zu schmelzen. Aus dem Isoborneol gewinnen W. und B. ein Jodid, welches schon bei längerem Stehen mit weingeistiger Kalilauge bei Zimmertemperatur vollständig entjodet wird.

In der nächsten Abhandlung (B. **33** [1900], 2121) berichten W. und B. über die Eigenschaften des Pinenjodhydrats; es wurde ein Gemenge von Kampfen und Bornylen erhalten, wenn konzentrierte alkoholische Kalilauge auf Pinenjodhydrat einwirkte (240 g Jodür, 120 g KOH und 180 g 96%igen Alkohols 4 Stunden lang im Autoklaven bei 170°).

Kondakow und Schindelmeiser (J. pr. II, **68** [1903], 117) nehmen an, daß das Pinenjodhydrat bereits Terpinyljodid enthalten habe, da sich weder Chlor-, noch Bromwasserstoff-Pinen bei gewöhnlicher Temperatur in Dipenten-Derivate umwandeln lassen; dagegen bewirken sie mit Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff bei 180° bzw. 100° Sprengung des Pentoceanringes und Bildung von Dihalogenderivaten des Limonens, welche zum Teil nicht zur Kristallisation neigen.

Aschan (B. **33**, 1006) stellte aus d-Pinen Pinenjodhydrat dar, welches ebenfalls optisch nur wenig aktiv war; zur Reduktion verwandte er Zinkstaub und Eisessig und gewann dabei Kampfan vom Smp. 153—154°. — In einer ausführlichen Arbeit (A. **316** [1901], 234) kommt Aschan auf die Bildung des Kampfans aus d-Bornyljodid zurück. Er stellt letzteres vom Smp. —3° und Volumgewicht $d_{17/4}$ = 1,464, $[\alpha]_D = +16,02°$, Sdp.$_{19}$ = 120—122° her. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure in Eisessig gewann A. Kampfan vom Smp. 153—154°. „Den Siedepunkt habe ich nicht bestimmt, aber beobachtet, daß das Schmelzröhrchen bei 160° ganz leer war"; das Kampfan ist optisch inaktiv. Auch aus dem

nach WAGNER und BRICKNER dargestellten Bornyljodid wurde inaktives Kampfan gewonnen. Aus l-Pinen gewann A. ein Bornyljodid mit $[\alpha]_D = -33,68^0$; auch aus diesem linksdrehenden Bornyljodid gewann A. inaktives Kampfan vom Smp. 153°.

ZELINSKY (B. **35** [1902], 4417) stellte „Bornyljodid" aus Borneol dar, indem er überschüssige rauchende Jodwasserstoffsäure auf Rechts- und Links-Borneol in zugeschmolzenen Röhren bei 100° einige Stunden hindurch einwirken ließ; fast die ganze Menge siedete unter 15—16 mm Druck bei 116—117°, $d_{27/10} = 1,4416$, $n_D = 1,5384$, M. R. = 57,28, während sich für $C_{10}H_{17}J$ M. R. = 57 berechnet; das aus Rechts-Borneol erhaltene Jodid zeigte schwache Rechtsdrehung, während das aus Links-Borneol gewonnene fast inaktiv war. Z. ist der Meinung, daß auch sein Jodid aus zwei Isomeren bestehe; durch Einwirkung von Magnesium und CO_2 auf Bornyljodid in absolutem Äther gewinnt er die Kampfankarbonsäure vom Smp. 69—71°, daneben einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, den er für eine flüssige Modifikation des festen Kampfans hält. Dieselben Produkte erhält Z. auch bei gleicher Behandlung des Pinenjodhydrats. —

Fassen wir die Resultate über das „Pinenjodhydrat", ferner über das Bornyljodid, Isobornyljodid und Kampfenjodhydrat zusammen, so dürften auch hier die Verhältnisse analog liegen wie bei den entsprechenden Chlor- bzw. Bromverbindungen. Es ist möglich, daß wir in dem aus dem Pinen gewonnenen Jodhydrat, welches nach mehrfacher Behandlung mit alkoholischem Kali bei −3° schmilzt, das wahre Bornyljodid vor uns haben. Aus dem Borneol konnten WAGNER und BRICKNER durch Einwirkung von Jodwasserstoff nur ein bei −13° schmelzendes Jodid erhalten. Am meisten ist die Annahme, daß in dem bei −3° schmelzenden Jodid das wahre Bornyljodid vorliegt, dadurch wahrscheinlich gemacht, daß es schwerer Jodwasserstoff abspaltet als die aus dem Isobornyljodid gewonnenen flüssigen Jodide. Allerdings sollte man erwarten, daß das Isobornyljodid höher schmilzt als das Bornyljodid analog dem Verhalten der Chloride, jedoch ist es möglich, daß diese Regelmäßigkeit nicht eintritt, oder aber daß der Schmelzpunkt des Isobornyljodids durch Verunreinigungen herabgedrückt wird. Stellen wir die Schmelzpunkte der wahren Bornylhalogenide zusammen, so haben wir:

Pinenchlorhydrat Smp. 125—131°; Isobornylchlorid (Kampfenchlorhydrat) Smp. 157°;
Pinenbromhydrat Smp. 90°; Kampfenbromhydrat Smp. 131°;
Pinenjodhydrat Smp. −3°; Isobornyljodid flüssig. —

Über die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren, z. B. HClO auf Borneol vgl. KACHLER (A. **164**, 78), wobei er Kampfer erhält. Auch ist im Auge zu behalten, daß die Einwirkung von Hypochloriten auf Borneol oder Isoborneol bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kontaktsubstanzen Gegenstand verschiedener Patentanmeldungen geworden ist; alle diese Reaktionen beruhen auf Oxydationsreaktion der Hypochlorite usw.

Verhalten des Borneols gegen Sauerstoff, wasseranlagernde und -abspaltende Mittel, gegen Wasserstoffsuperoxyd usw.

(Oxydationen). Es kommt bei diesen Reaktionen in erster Linie das Verhalten des Borneols besonders anorganischen Säuren gegenüber in Betracht. Verdünnte Säuren lassen das Borneol in der Kälte unverändert. Konzentrierte Säuren, z. B. Schwefelsäure, lagern sich an Borneol an, spalten aber gleichzeitig Wasser ab und verändern das Molekül tiefgehend; zum Teil werden dabei Bornylester der anorganischen Säuren gebildet. Die Borneolschwefelsäure $C_{10}H_{17}SO_4H$ läßt sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl erhalten (Bouchardat, Lafont, J. **1887**, 722); das Kaliumsalz $C_{10}H_{17}SO_4K$ bildet sich beim Erhitzen der Verbindung $2C_{10}H_{16} \cdot H_2SO_4$ mit alkoholischem Kali auf 150°, Blättchen; vgl. auch Bouchardat und Lafont (C. r. **125**, 111): $[\alpha]_D$ für die l-Verbindung = −25°. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Säure und 2 Teile Wasser) auf 60—70° während 6—8 Stunden unter beständigem Rühren konnte Konowalow (Ж. **32**, 76; C. **1900**, I, 1101) aus Borneol mit 90% Ausbeute

Kampfen gewinnen. Schon frühzeitig ließ man auf Borneol wasserabspaltende Mittel einwirken; da aber schwächere Reagentien ohne Einwirkung auf Borneol blieben, so benutzte Pelouze (A. **40**, 326; C. r. **11**, 365) P_2O_5 und erhitzte damit; es resultierte

$C_{10}H_{16}$ vom Sdp. 165°, isomer mit Terpen und absorbierte auch ebensoviel HCl wie dieses. — Gerhardt und Cahours (A. **38**, 69 und A. **45**, 29) sahen in dem Borneen, dem natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das wahre Kampfen, d. h. den dem Borneol zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff; durch Behandlung mit Kalilauge wollte Gerhardt aus dem Borneen Borneol gewonnen haben. — Alsdann beschäftigt sich auch Jeanjean (A. **101** [1857], 96) mit der Wasserabspaltung aus Borneol; über die Kampfene vgl. alsdann Berthelot (Spl. **II**, 226). Während Berthelot das Kampfen in festem Zustande aus dem Pinenhydrochlorid abgeschieden hatte, und derselbe Forscher durch Oxydation des Kampfens Kampfer darzustellen vermochte, sah man dieses Kampfen als denjenigen Kohlenwasserstoff an, der dem Kampfer, also auch dem Borneol, zugrunde lag (vgl. ausführliche Mitteilungen unter Kampfen). Man war jedoch bis zum Ende der Periode 1857—1872 noch nicht imstande, aus dem Borneol das feste Kampfen herzustellen.

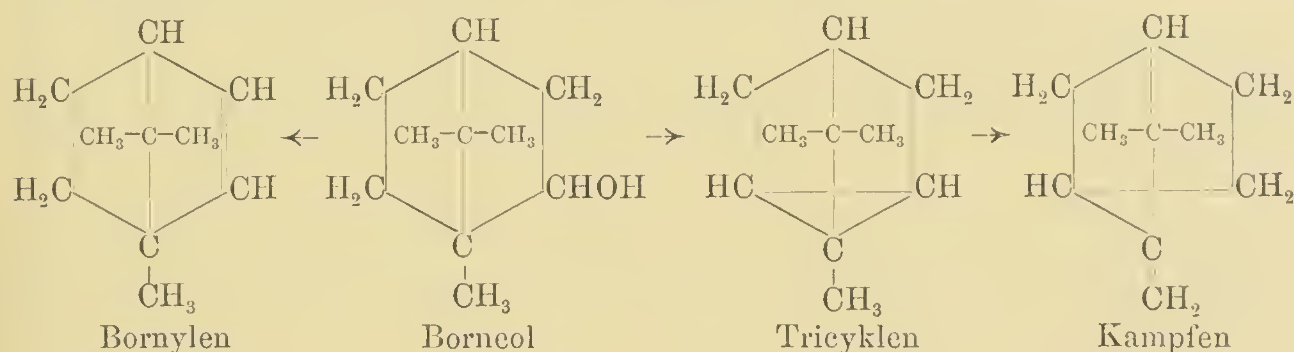
Auch die Versuche Kachlers (A. **164**, 78), der ebenfalls aus dem Borneol durch Einwirkung von P_2O_5 Borneen darstellte, brachten keine Klarheit. Erst Riban (C. r. **80**, 1381; B. **6**, 1265; B. **7**, 1797; B. **8**, 824) gelang die Umwandlung des Borneols in Kampfen auf einem Umwege, indem er das sog. „Bornylchlorid" (wenig Bornylchlorid mit hauptsächlich Isobornylchlorid) mit alkoholischem Kali auf 180° erwärmte. Durch diese Versuche wurde zum erstenmal die Umwandlung des Kampfers $C_{10}H_{16}O$ in einen kristallinischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ verwirklicht, indem Riban den Kampfer durch Reduktion zunächst in Borneol überführte. Das Kampfen aus Borneol wurde vorläufig als Borneokampfen bezeichnet, bis man seine Identität und optische Isomerie mit dem bekannten Kampfen ermittelte.

Oppenheim (B. **7** [1874], 626) ließ gleichfalls P_2O_5 auf Borneol einwirken und gewann Borneen vom Sdp. 173—175°.

Kachler (B. **11**, 460) und Kachler und Spitzer (A. **200**, 340) beschäftigen sich mit den verschiedenen Chloriden und erklären die verschiedenen Kampfene, wie man sie aus dem Bornylchlorid, Kampfenhydrochlorid und Pinenhydrochlorid gewinnt, im wesentlichen für identisch.

Wallach (A. **230**, 233) stellt das „Borneen" aus Bornylchlorid und Anilin bzw. aus Borneol und P_2O_5 her und zeigt, daß das Rohprodukt Kampfen enthält, welches aber durch Einwirkung der Säuren, hohe Temperatur usw. weiter invertiert wird; damit dürfte das erstemal die Entstehung des festen Kampfens aus dem Borneol durch direkte Wasserentziehung nachgewiesen sein.

Vergegenwärtigen wir uns die Konstitution des Borneols, so kann die Wasserabspaltung in verschiedenem Sinne vor sich gehen, indem Wasserstoff von der benachbarten Methylengruppe hergenommen oder von der sich geradeüber befindenden CH_2-Gruppe abgespalten wird:



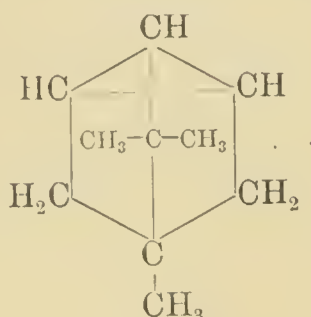
Bornylen Borneol Tricyklen Kampfen

Außerdem könnte die Wasserabspaltung auch nach der Methylgruppe hinüber gehen, wobei ebenfalls ein gesättigtes Terpen, welches einen Dreiring enthält, gebildet wird; schließlich können durch Invertierung der einzelnen primären Terpene andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Hier sei nur erwähnt, daß durch Wasserabspaltung aus dem Borneol bisher weder das Bornylen, noch das Tricyklen gewonnen worden sind, sondern daß nur die Bildung des Kampfens auf diese Weise konstatiert wurde. Auch bei der Einwirkung von $KHSO_4$ auf Borneol (Wallach) entsteht Kampfen. Die Beobachtung der Bildung des Bornylens liegt zeitlich weit zurück. Schon Spitzer (A. **197** [1879], 127) dürfte durch Behandlung von Kampferdichlorid mit Natrium, wenn nicht Kampfan zugegen war, ein bornylenhaltiges Kampfen gewonnen haben, da die niedriger siedenden Anteile einen festen Kohlenwasserstoff enthielten, der erst bei 83° schmolz. Wagner und Brickner (B. **33** [1900], 2121) gewinnen das Bornylen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Bornyljodid bei 170°. Tschugaeff (Chem. Ztg. **24** [1900], 519; Ж. **35** [1903], 439; vgl. Wagner und Brickner, Ж **35** [1903], 534; Kondakow, J. pr. II, **65**, 201; **67**, 280 und 573) ging vom Bornylxanthogenat bei der Darstellung des d- und l-Bornylens aus. Schließlich sei erwähnt, daß Zelinsky u. Zelikow (B. **34**, 3249) kristallisierte bzw. wasserfreie Oxalsäure usw. auf Borneole einwirken ließen; sie gewannen mit kristallisierter Oxalsäure ein neues Kampfen vom Smp. 3—4°,

Sdp. 155—156°, $d_{15/4} = 0{,}8622$, $n_D = 1.4656$, $\alpha_D = +8{,}12°$; ferner mit wasserfreier Oxalsäure zwei optisch aktive, flüssige Kampfene 1. Sdp. 160—161°, $d_{21/4} = 0{,}8579$, 2) Sdp. 165—167°; aus l-Borneol mit kristallisierter Oxalsäure: Sdp. 156—157°, $d_{26/4} = 0{,}8545$.

Aus Bornylenchlorhydrat gewannen Moycho und Zienkowsky (A. **340**, 25) ein Isocyklen, dem man vielleicht folgende Konstitution geben könnte:



Der Zusammenhang des Borneols mit Cymol wurde von Oppenheim betont (B. **7**, 626; vgl. auch B. **6**, 917); Opp. behandelte das „Borneen" mit Jod, wobei er Cymol erhielt. Da man in der damaligen Zeit auf diese Umwandlung eines Körpers in Cymol großes Gewicht legte, so brachte man auch die Konstitution anfangs der siebziger Jahre bald in Verbindung mit Cymol.

Daß sich das Borneol bei der Wasserabspaltung wesentlich verschieden vom Isoborneol verhält, ist wiederholt erwähnt worden. Ist das Isoborneol ein dem Borneol stereoisomerer sekundärer Alkohol, so kann nur durch das dimethylierte Brückenkohlenstoffatom bzw. die weitere Entfernung der OH-Gruppe vom H-Atom die Abspaltung des Wassers im Borneol erschwert werden, so daß wir annehmen müssen, daß der Wasserabspaltung zuerst eine Isomerisierung des Borneols in das Isoborneol vorangeht. Jedoch auch das Methylkampfenilol spaltet leichter Wasser ab als das Borneol.

Oxydation des Borneols. Als erstes Oxydationsprodukt des Borneols dürfte man in den meisten Fällen den Kampfer erhalten, selbst wenn man in sauren Lösungsmitteln arbeitet. Jedoch müssen wir immer im Auge behalten, daß bei der Oxydation in der Wärme mit Chromsäure, besonders aber mit Salpetersäure das Borneol sich unter Wasserabspaltung in Kampfen umwandelt, so daß wir auch die Oxydationsprodukte des letzteren Moleküls vor uns haben können. Wir werden später sehen, daß die Verhältnisse genau so beim Kampfer liegen; auch dieses Molekül läßt sich in den Kampfentypus umlagern, so daß wir auch beim Kampfer den Oxydationsprodukten des Kampfens begegnen werden. Alle diese mannigfachen Oxydationsresultate werden ausführlich beim Kampfer erörtert werden (vgl. auch Oxydationsprodukte des Kampfens). — Die Überführung des Borneols in Kampfer durch Salpetersäure finden wir erwähnt von Pelouze (A. **40**, 328). Auch Gerhardt (A. **45**, 38) gibt an, daß er bereits mit Cahours 1840 diese Umwandlung beobachtet habe, und liefert die Analyse dieses künstlich dargestellten Kampfers mit $C_{10}H_{16}O$. Vgl. auch Rochleder (A. **44**, 1). — Jeanjean (A. **101**, 97) oxydiert alsdann das Borneol des Krappfuselöls, welches um soviel nach links dreht, als das

gewöhnliche Borneol rechts ablenkt; er erhält einen Kampfer, der die gleiche Ablenkung nach links zeigt wie der gewöhnliche Kampfer nach rechts. — SCHWANERT (A. **128**, 111) oxydiert Borneol mit Salpetersäure und erhält außer Kampfersäure „Camphresinsäure" (unreine Kampforonsäure). — KACHLER (A. **164**, 74 und A. **197**, 91) oxydiert Bornylchlorid und Borneol mit unterchloriger Säure, wobei er ebenfalls Kampfer gewinnt. — MONTGOLFIER (B. **9**, 1445) bringt genaue Angaben über die Polarisation des durch Oxydation aus dem Borneol gewonnenen Kampfers. — Daß sich Isoborneol ebenfalls zu gewöhnlichem Kampfer oxydieren läßt, ist vielfach erwähnt; diese Umwandlung läßt sich auch mittels Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bewirken (vgl. Isoborneol).

Die Anhydride N_2O_3, N_3O_4, NOCl usw. wirken auf Borneol nicht ein, da es keine doppelte Bindung enthält und die Brückenbindung sehr schwer aufspaltbar ist.

Unter den Verbindungen des Borneols mit organischen Molekülen sind besonders die

Äther- und esterartigen Verbindungen des Borneols zu erwähnen; hierbei müssen wir im Auge behalten, daß derartige Verbindungen vom tertiären Methylkampfeninol, sekundären Isoborneol und sekundären Borneol a priori möglich sind.

Alkyläther. Bornylmethyläther $C_{10}H_{17}OCH_3$. Zur Darstellung der Alkyläther ist zu bemerken, daß man am besten vom Borneolnatrium ausgeht und auf dieses Alkylhalogenid einwirken läßt. BAUBIGNY (Z. **1868**, 299; A. ch. IV, **19**, 221) gewinnt den d-Bornylmethyläther aus Natriumborneol und Methyljodid: flüssig, $Sdp._{733} = 194{,}5^0$ (kor.), löst sich in kalter Salpetersäure unter Bildung von Laurineenkampfer. — BRÜHL (B. **24**, 3380 und 3714) stellt diesen Äther ebenfalls dar; $Sdp._{38} = 96{,}5$—$99{,}5^0$, $d_{20/4} = 0{,}9162$. Durch die Molekularrefraktion wird von BRÜHL nochmals der exakte Beweis erbracht, daß das Borneol gesättigt ist. — BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **49**, 9) vergleichen den Bornyl- mit dem Isobornylmethyläther; letzteren können sie gewinnen aus dem Isoborneol, Methylalkohol und Schwefelsäure, nicht aber den Bornylmethyläther (vgl. die Arbeit von HESSE, B. **39**, 1127); den Siedepunkt des Isobornylmethyläthers finden sie bei 192°. SEMMLER (B. **33**, 3429) erhält aus dem Kampfen, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure ebenfalls nur den Isobornylmethyläther.

Bornylmethylenäther $(C_{10}H_{17}O)_2 \cdot CH_2$, Diborneolformal. BRÜHL (B. **24**, 3379) stellt diesen Äther aus Borneolnatrium und Methylenjodid dar: Smp. 167—168°, $Sdp._{30} = 150$—160^0; über das Brechungsvermögen vgl. BRÜHL (B. **24**, 3718); trimetrische Prismen (WÜLFING, B. **24**, 3715). — BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **49**, 10) geben an, daß der Methylenäther sowohl des Borneols wie Isoborneols bei 167° schmilzt. — BROCHET (C. r. **128**, 612) gewinnt den Methylenäther aus Borneol und Formaldehyd bei Gegenwart von H_2SO_4: borneolartig riechende Kristalle, Smp. 166°, Sdp. 344—345°, gegen Wasser beständig.

Bornyläthyläther $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_5$. BAUBIGNY (Z. **1868**, 481) stellt

ihn dar aus Jodäthyl, Kalilauge und Borneol; $Sdp._{750}$ = 204—204,5°. BRÜHL (B. **24**, 3378 und 3713) findet $Sdp._{20}$ = 97°, $d_{20/4}$ = 0,9008; vgl. auch Brechungsvermögen usw. Borneoläthyläther gibt in trocknem Äther mit trocknem HBr ein Additionsprodukt $\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_{10}H_{17}\end{smallmatrix}{>}O{<}\begin{smallmatrix}H\\Br\end{smallmatrix}$, das beim Aufbewahren im geschlossenen Rohre in Borneol und C_2H_5Br zerfällt (ZELIKOW, Ch. Ztg. **28** [1904], 304). — Gegen Äthylschwefelsäure ist das Borneol beständig im Gegensatz zum Isoborneol, welches Isobornyläthyläther bildet: Sdp. 203—204°. Mit einem Isobornyläthyläther dürften wir es auch zu tun haben in dem Äther, welchen BOUCHARDAT und LAFONT (Bl. II, **47**, 490; C. **1887**, 517) beim Erhitzen von linksdrehendem salzsaurem Kampfen mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung auf 150° erhalten haben: Sdp. 205—208°, d_0 = 0,9495, bleibt bei −50° flüssig, $[\alpha]_D$ = +26° 30′; mit konz. HCl entstehen daraus bei 100° C_2H_5Cl und inaktives $C_{10}H_{16} \cdot HCl$.

Bornylisobutyläther $C_{10}H_{17} \cdot OC_4H_9$ stellen GORBOFF und KESSLER (J. pr. II, **41**, 254) dar.

Bornylallyläther $C_{10}H_{17} \cdot OC_3H_5$. HALLER und MARCH (C. r. **138** [1904], 1665) gewinnen diesen Äther durch Einwirkung von Jodallyl auf Natriumborneolat in Toluollösung; das Drehungsvermögen des Äthers ist bedeutend stärker als das des Alkohols usw. (vgl. Originalarbeit).

Über Thioderivate des Kampfers, das Thioborneol $C_{10}H_{17}SH$ usw., vgl. WUYTS (B. **36**, 863); Smp. 61—62°, Sdp. 224—225°, $[\alpha]_D$ = +21° 5′, bildet Merkaptide usw.

d-Bornylbenzyläther $C_{10}H_{17}O \cdot CH_2C_6H_5$. HALLER (B. **24**, Ref. 731): Smp. 50—52°, $Sdp._{70}$ = 215—216°.

d-Bornyläther $(C_{10}H_{17})_2O$ soll nach BRUYLANTS (B. **11**, 456) im ätherischen Öl der Baldrianwurzel vorkommen, Sdp. 285—290°; vgl. dagegen BRÜHL (B. **24**, 3378). Über einen Bornyläther des inaktiven Borneols berichten BOUCHARDAT und LAFONT (Bl. III, **11**, 902); sie stellen ihn dar, indem sie 1 Tl. Vitriollösung in 10 Tl. inaktives Kampfen einfließen lassen usw. Smp. 90—91°, Sdp. 322°, mit konz. Salzsäure entsteht daraus bei 150° Kampfenchlorhydrat; es muß dahingestellt bleiben, ob in diesem Äther nicht vielmehr Isobornyläther vorliegt. — Im übrigen ist zu bemerken, daß die meisten erwähnten Äther des Borneols aus d-Borneol dargestellt sind. —

Ester des Borneols. Bornylformiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2C_{10}H_{17}$ findet sich im Baldrianöl (BRUYLANTS, B. **11**, 456). Nach BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **49**, 7) siedet das Bornylformiat unter 15 mm Druck bei 98—99°, d_{15} = 1,017, das Isobornylformiat unter 14 mm Druck bei 100°. Vgl. auch BERTRAM (D. R. P. 80711). BÉHAL (A. ch. VII, **20**, 421) stellt das d-Bornylformiat her aus 1,1 Mol. Gew. Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid und 1 Mol.-Gew. Rechtsborneol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur: $Sdp._{21}$ = 106—108°, d_{22} = 1,009, $[\alpha]_D$ = +48,45°. l-Bornylformiat gewinnt BÉHAL analog: $Sdp._{21}$ = 106—108°, d_{22} = 1,009, $[\alpha]_D$ = −48° 56′. TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775): $d_{20/4}$ = 1,0058, $[\alpha]_D$ = −40,46°. MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. **134**, 609): $[\alpha]_D$ = −49°.

— Das Einwirkungsprodukt von Ameisensäure auf Kampfen (LAFONT, C. **1888**, I, 107) vom Sdp. 218—221° dürfte Isobornylformiat sein.

Bornylacetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3OCOC_{10}H_{17}$. Das Bornylacetat findet sich verschiedentlich in ätherischen Ölen (vgl. Bestandteil: Bornylacetat), so im Baldrianöl, in vielen Coniferenölen usw. Nach MONTGOLFIER (A. ch. V, **14**, 50) gewinnt man es durch Erhitzen von 3 Tl. Borneol mit 2 Tl. Essigsäureanhydrid auf 150°; nach KACHLER und SPITZER (A. **200**, 352) aus Bornylchlorid und Silberacetat bei 70° (Produkt dürfte aber viel Isobornylacetat enthalten haben). Sdp. nach M. 227°, scheidet allmählich bei 24° schmelzende Kristalle ab. — Nach BAUBIGNY entsteht Bornylacetat (Z. **1866**, 408; **1868**, 298) bei der Einwirkung von Eisessig auf Borneolnatrium, nach BOUCHARDAT und LAFONT (C. r. **102**, 171; B. **19**, Ref. 141) aus Tereben und Eisessig (i-Bornyl- + Isobornylacetat), nach BOUCHARDAT und LAFONT (C. **1889**, I, 344) durch Einwirkung von Eisessig auf französisches Terpentinöl in der Wärme. Allen diesen Produkten aus Terpentinöl dürfte Isobornylacetat beigemengt gewesen sein. SCHROETTER (M. **2**, 224; B. **14**, 1284) gewinnt Bornylacetat aus Borneol und Acetylchlorid.

HALLER (C. **1889**, II, 327) gibt den Smp. des aktiven Bornylacetats zu 24°, $\alpha_D = 44° 58'$, bzw. $-44{,}48°$ an. Razemisches Bornylacetat (C. r. **105**, 68 und **110**, 151) ist flüssig. — HIRSCHSOHN (C. **1892**, II, 793) konstatiert das Vorkommen des aktiven Bornylacetats im ätherischen Öl von *Abies sibirica* und *Abies pectinata*: Smp. 27—28°. — SCH. u. Co. (C. **1893**, I, 985) finden $Sdp._{10} = 98°$, $d_{16} = 0{,}991$, Smp. 29°; Tannennadelgeruch. — Vgl. ferner BERTRAM und WALBAUM (J. pr. II, **49**, 3): Bornylacetat: Smp. 29°, $Sdp._{15} = 106—107°$, Isobornylacetat flüssig, $Sdp._{13} = 107°$. Über die Kristallform des Bornylacetats vgl. TRAUBE (C. **1896**, I, 989). — Vgl. ferner BERTRAM (D. R. P. 80711): Smp. 29°, $Sdp._{10-11} = 96°$. — Vgl. BRÜHL (B. **37**, 746). — l-Bornylacetat stellt TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775) durch Erhitzen von l-Borneol mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid dar; $Sdp._{15} = 107°$, $[\alpha]_D = -44{,}40°$, $d_{20/4} = 0{,}9855$. MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. **134**, 609): Sdp. 223°, $[\alpha]_D = -45{,}5°$. Dieselben Forscher finden für das Monochloracetat $C_2H_2ClO_2(C_{10}H_{17})$: Sdp. 263°, $[\alpha]_D = -39{,}6°$ (vgl. unten); für Dichloracetat $C_2HCl_2O_2(C_{10}H_{17})$: Sdp. 269—270°, $[\alpha]_D = -29{,}6°$; für das Trichloracetat $C_2Cl_3O_2(C_{10}H_{17})$: Sdp. 276—277°, $[\alpha]_D = -25{,}7°$; für Monobromacetat $C_2H_2BrO_2(C_{10}H_{17})$: Sdp. 265°, $[\alpha]_D = -30{,}5°$; für Tribromacetat $C_2Br_3O_2(C_{10}H_{17})$: Smp. 61°, $[\alpha]_D = -19{,}03°$. — MINGUIN (C. **1896**, I, 925) findet, daß die Ester des Borneols gegen Oxydationsmittel beständiger sind als die Ester des Isoborneols, Borneol von $[\alpha]_D = \pm 37°$ bleibt übrig.

d-Bornylpropionat $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3CH_2OCOC_{10}H_{17}$. BERTRAM (D. R. P. 80711): $Sdp._{10-11} = 109—110°$. l-Propionat stellt TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775) her: $Sdp._{15} = 118°$, $[\alpha]_D = -42{,}06°$, $d_{20/4} = 0{,}9717$; ebenso MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. **134**, 609): Sdp. 235°, $[\alpha]_D = -42{,}8°$. α-Monobrompropionat $C_3H_4BrO_2(C_{10}H_{17})$: Sdp. 271—273°, $[\alpha]_D = -26{,}8°$; α,α-Dibrompropionat $C_3H_3Br_2O_2(C_{10}H_{17})$: $Sdp._{20} = 190°$, $[\alpha]_D = -20{,}2°$.

d-Bornylbutyrat $C_{10}H_{17}OCOC_3H_7$; BERTRAM (D. R. P. 80711): Sdp.$_{10-11}$ = 120—121°. l-Bornylbutyrat; TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775): Sdp.$_{15}$ = 128°, $[\alpha]_D$ = − 39,15°; MINGUIN und DE BOLL. (C. r. **134**, 609): Sdp. 246—247°, $[\alpha]_D$ = −40,01°; für α-Monobrombutyrat $C_4H_6BrO_2(C_{10}H_{17})$: Sdp.$_{19}$ = 168°, $[\alpha]_D$ = − 26,4°. — Über Buttersäurebornylester, Sdp. 247°, α_D = −4,30° vgl. MINGUIN (C. r. **140**, 946).

Bornylisobutyrat $C_{10}H_{17}OCOC_3H_7$. MINGUIN und DE BOLL.: Sdp. 242—244°, $[\alpha]_D$ = −40,01°. α-Monobromisobutyrat $C_4H_6BrO_2C_{10}H_{17}$: Sdp.$_{19}$ = 150°, $[\alpha]_D$ = −27,5°.

l-Bornyl-n-valerianat $C_5H_9O_2 \cdot C_{10}H_{17}$; TSCHUGAEFF (B. **31**, 1775): Sdp.$_{15}$ = 139°, $[\alpha]_D$ = −37,08°, $d_{20/4}$ = 0,9533; M. und DE B.: $[\alpha]_D$ = −37,4°.

d-Bornylisovalerianat $C_5H_9O_2 \cdot C_{10}H_{17}$ findet sich im Baldrianöl (BRUYLANTS, B. **11**, 456). SCH. u. Co. (C. **1893**, I, 985) Sdp.$_{10}$ = 128 bis 130°, d = 0,956. — Über die physikalischen Daten der Ester des Borneols Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Valerianat vgl. auch BERTRAM und WALBAUM (Ar. **231**, 290).

l-Bornyl-n-caprylat $C_8H_{15}O_2C_{10}H_{17}$; TSCH.: $[\alpha]_D$ = − 31,45°, $d_{20/4}$ = 0,9343, Sdp.$_{15}$ = 175°.

Letzterer Forscher stellte folgende Tabelle auf:

	Sdp.$_{15}$	$d_{20/4}$	$[\alpha]_D$
l-Borneol	—	—	− 39°
Formiat	97°	1,0058	− 40,46°
Acetat	107°	0,9855	− 44,40°
Propionat	118°	0,9717	− 42,06°
n-Butyrat	128°	0,9611	− 39,15°
n-Valerianat	139°	0,9533	− 37,08°

d-Bornylstearat $C_{18}H_{35}O_2C_{10}H_{17}$ stellt BERTHELOT (A. **112**, 366) durch Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure auf 200° dar; zähflüssiges Öl, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. l-Bornylstearat M. und DE B. (C. r. **136**, 238). Nach diesen Forschern bewirkt die Umwandlung des Borneols in den Ameisensäureester eine Erhöhung des Drehungsvermögens. Bei den Estern mit höherem Molekulargewicht nimmt das Drehungsvermögen in dem Maße ab, wie das Molekulargewicht sich erhöht, so daß das Drehungsvermögen der Borneolester in einer homologen Reihe annähernd den Molekulargewichten umgekehrt proportional ist. Nach TSCHUGAEFF (B. **31**, 360, 1775, 2451) bleibt das molekulare Drehungsvermögen M_D in einer homologen Reihe von einem bestimmten Gliede ab konstant.

l-Bornyl-laurat $C_{12}H_{23}O_2C_{10}H_{17}$. M. und DE B.: Sdp.$_{40}$ = 250°, $[\alpha]_D$ = − 27,7°.

l-Bornylcrotonat $C_{14}H_{22}O_2C_{10}H_{17}$. M. und DE B. (C. r. **136**, 238) Sdp.$_{19}$ = 173°. — Über Crotonsäurebornylester, Sdp.$_{19}$ = 173°, α_D = −4,44°, vgl. MINGUIN (C. r. **140**, 946).

l-Bornyloleat $C_{28}H_{50}O_2$: Sdp.$_{18}$ = 295° (M. und DE B.).

d-Bornylbrenztraubensäureester $CH_3COCO_2C_{10}H_{17}$, KIPPING

(Proc. Nr. **230**, 226): Sdp.$_{15}$ = 149—150°, bei folgeweiser Reduktion und Verseifung gelangt man zur inaktiven Milchsäure. Das Oxim des Ketons schmilzt bei ca. 90°.

d-Bornyllävulinsäureester $CH_3COCH_2CH_2CO_2C_{10}H_{17}$ (K.): Sdp.$_{20-25}$ = 170—171°.

Benzoylameisensäureester des d-Borneols $C_6H_5COCO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (K.): Smp. ca. 78°; bei folgeweiser Reduktion und Verseifung entsteht razemische Mandelsäure.

Bornylbenzoat $C_6H_5OCOC_{10}H_{17}$. BERTHELOT (A. **112**, 366): Öl.

l-Bornylbenzoat $C_6H_5OCOC_{10}H_{17}$ HALLER (C. r. **108**, 410; **109**, 31; B. **22**, Ref. 575): $[\alpha]_D = -44{,}18°$, für d-Bornylbenzoat: $[\alpha]_D = +43{,}92°$; beide schmelzen bei 25,5°.

Saures Bornylsuccinat $CO_2H \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (HALLER): Smp. 58°, $[\alpha]_D = +35{,}59°$. — Neutrales Succinat $C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$ (HALLER): Smp. 83,7°, $[\alpha]_D = +42{,}05°$. — Saures l-Bornylsuccinat (HALLER): Smp. 50°, $[\alpha]_D = -35{,}74°$. — Neutrales l-Bornylsuccinat (HALLER): Smp. 83,7°, $[\alpha]_D = -42{,}39°$. — Für das neutrale Succinat bestimmten HALLER und MÜLLER (C. r. **130**, 222) die Dichte der Lösungen in Toluol. MINGUIN und DE BOLLEMONT (C. r. **132**, 1574) bestimmen den Schmelzpunkt für das neutrale l-Succinat zu 83°, $d = 1{,}121$, für das neutrale i-Succinat: Kristallform verschieden von derjenigen der aktiven Verbindungen, Smp. 82°, $d = 1{,}107$. — Über Bernsteinsäurebornylester, Smp. 83°, $\alpha_D = -1{,}22°$ vgl. MINGUIN (C. r. **140**, 946).

Saures d-Bornylphtalat $COOHC_6H_4CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. HALLER: Smp. 164,5°, $[\alpha]_D = +58{,}38°$. — Saures l-Bornylphtalat $HO_2C \cdot C_6H_4CO_2C_{10}H_{17}$: HALLER: Smp. 164,5°, $[\alpha]_D = -58{,}27°$. — Neutrales d-Bornylphtalat $C_8H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. HALLER: Smp. 101°, $[\alpha]_D = +79{,}54°$. — Neutrales l-Bornylphtalat. HALLER: Smp. 101,1°, $[\alpha]_D = -79{,}14°$.

Kampfersäure-Bornylester $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. HALLER (B. **23**, Ref. 284; C. r. **110**, 581): aus d-Borneol, Smp. 176—177°, $[\alpha]_D$ = 31 bis 40°; aus l-Borneol: Smp. 164—166°. — + Kampfersäure-Dibornylester $C_{10}H_{14}O_4(C_{10}H_{17})_2$ aus d-Borneol: Smp. 102—128°, $[\alpha]_D$ = 30 bis 52°; aus l-Borneol: Smp. 122°.

Fumarsäureester. MINGUIN (C. r. **140**, 946) gewinnt diesen Ester nach HALLER (C. r. **108**, 410), Smp. 102—105°, $\alpha = -1° 42'$.

Bornylkohlensäure $C_{10}H_{17}O \cdot CO_2H$. BAUBIGNY (Z. **1868**, 299) stellt das Natriumsalz dar aus Borneolnatrium und CO_2. Nach KACHLER und SPITZER (M. **2**, 236) löst man 5 g Borneol in 20 g Xylol, gibt 1 g Natrium hinzu und leitet in die auf 130° erhitzte Lösung CO_2 ein; die Lösung des Natriumsalzes scheidet alsbald Borneol ab, sofort beim Hinzusetzen von Wasser.

Bornylcarbonat $CO_3(C_{10}H_{17})_2$. Leitet man nach HALLER (Bl. II. **37**, 410; C. r. **105**, 230) in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol Cyangas, so entsteht nach der Behandlung des Einwirkungsproduktes mit Wasser usw. neben Cyanborneol das Carbonat usw.; Smp. 215°. Nach v. HEYDEN Nachf. (D. R. P. 58129) entsteht das d-Carbonat aus Borneolnatrium und

$COCl_2$ in Toluol: Smp. 216°; das l-Bornylderivat bildet sich aus l-Borneol-natrium und CO_2 in Toluol: Smp. 225—230°.

d-Bornylurethan $NH_2CO_2C_{10}H_{17}$. Haller (Diss. Nancy, 1879) stellt diesen Körper dar durch Behandeln von Natriumborneol oder Natrium-kampfer mit Cyan, oder (J. **1882**, 393) aus Natriumborneol und CNCl; Smp. 115° usw. (vgl. auch B. **14**, 2073 und B. **15**, 1085). l-Bornyl-urethan schmilzt nach Haller (Bl. II, **41**, 328) bei 126—127°, $[\alpha]_D =$ $-29,9°$. Vgl. über das d-Kampfolurethan, Smp. 112° und l-Kampfol-urethan Smp. 129° auch v. Heyden Nachf. (D.R.P. 58129). — Das Urethan des razemischen Borneols schmilzt nach Haller (C. r. **105**, 68 und **110**, 151) bei 140°.

Benzyliden-d-bornylurethan $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17})_2$. Haller (J. **1882**, 393) gewinnt diese Verbindung aus d-Bornylurethan und Benz-aldehyd in ätherischer Lösung bei Gegenwart von HCl; Smp. 185—187°.

Bornylphenylurethane $CO<^{NHC_6H_5}_{OC_{10}H_{17}}$. Nach Leuckart (B. **20**, 115) aus Borneol und Phenylcarbimid: Smp. 133°, nach Haller 137,75°. Über das optische Drehungsvermögen des d-, l- und razemischen Bornyl-phenylurethans, sowie des Isobornylphenylurethans vgl. Haller (B. **23**, Ref. 148; C. **1890**, I, 480). Nach Bertram und Walbaum (J. pr. II, **49**, 5) liegt der Smp. des Bornyl- und Isobornylphenylurethans bei 138—139°; das erstere bildet beim Verseifen mit alkoholischem Kali Borneol, das letztere Isoborneol zurück.

d-Bornylxanthogensäure $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot SH$. Das Natriumsalz wird zuerst von Bamberger und Lodter (B. **23**, 214) dargestellt. Das Kupfersalz bildet ein eigelbes Kristallpulver. Tschugaeff (Chem. Ztg. **24** [1900], 519) gewinnt den Bornylxanthogensäuremethylester und unterwirft ihn der trocknen Destillation, wobei er Bornylen erhält. Über das Bornylxanthogenamid $C_{10}H_{17}OCSNH_2$ vgl. Tschugaeff (B. **35**, 2473).

1.2-Diphenyl-3-Bornylimidoxanthid $C_6H_5C:N \cdot C_6H_5$
$\qquad$ $S \cdot CS \cdot OC_{10}H_{17}$
(B. **35** [1902], 2472); die beiden optischen Isomeren wurden aus d- und l-bornylxanthogensaurem Natrium und dem Imidchlorid $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_6H_5$ erhalten: außerordentlich schön kristallisierende Substanzen von lebhaft roter Farbe, Smp. 87—88°, die razemische Verbindung schmilzt bei 89—90°.

In neueren Arbeiten (Ж. **36** [1904], 988 und C. **1905**, I, 93) gibt Tsch. den Smp. des l-bornylxanthogensauren Methylesters zu 56—57° an, $[\alpha]_D = -33,38°$. Der d-Bornylxanthogensäuremethylester wird aus iso-borneolhaltigem d-Borneol gewonnen, der Isobornylester aber bei der Destil-lation mit Wasserdampf zerstört. Reiner d-Bornylxanthogensäuremethyl-ester schmilzt bei 56—57°, $[\alpha]_D = +33,69°$; r-Bornylxanthogensäure-methylester, aus den optischen Antipoden gewonnen, zeigt Smp. 28.5—29°, $d_{20/4} = 1,0923$, $n_{D_{20}} = 1,54829$. Werden diese Ester auf 220—230° erhitzt, so bilden sich zwei optisch isomere Bornylene, und zwar aus l-Borneol d-Bornylen, Smp. 103—104°, Sdp. 149°, $[\alpha]_D = +13,77°$ und aus d-Bor-neol l-Bornylen, Smp. 103°, Sdp. 149—150°, $[\alpha]_D = -12,61°$. — Über

Kristallform und chemische Eigenschaften vgl. PILIPENKO (C. **1904**, II, 983): Bornylxanthogensäuremethylester bildet rhombische Tafeln oder Säulen, optisch negativ usw. l-Bornylxanthogensäureäthylester $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$, Smp. 52—53°, $[\alpha]_D = -32{,}96°$; l-Methyl- und l-Äthylester zu gleichen Teilen gemischt kristallisieren in derselben Form wie die Komponenten. Der d-Bornylxanthogensäureäthylester schmilzt bei 52—53°, $[\alpha]_D = +33{,}35°$; der r-Bornylxanthogensäureäthylester schmilzt bei 28—29°. — Durch Oxydation des bornylxanthogensauren Natriums mit Jod entstehen die Bornyldixanthogenide $C_{10}H_{17}O \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_{10}H_{17}O$, Smp. 82—83°, $[\alpha]_D = +43{,}79°$ bzw. $-44{,}12°$; Smp. des i-Bornyldixanthogenids bei 81—82°.

Chloressigsäurebornylester $CH_2Cl \cdot COOC_{10}H_{17}$ wird von EINHORN u. JAHN (Ar. **240** [1902], 649) erhalten durch Erhitzen molekularer Mengen Monochloressigsäure und Borneol mit konz. Schwefelsäure usw.: Sdp.$_{30}$ = 147°, Öl vgl. oben). — Der Diäthylglykokollbornylester $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot COOC_{10}H_{17}$ destilliert unter 20 mm Druck bei 160°, Öl; das Citrat schmilzt bei 146°, das Jodmethylat bei 194°, das Chlormethylat bei 130°. — Den Kampforylglykokollbornylester $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_{10}H_{17}$ gewinnen E. und J. ebenfalls; sein Chlorhydrat schmilzt bei 237°, sein Nitrat bei 186° und sein Sulfat bei 142°.

Borneolglukuronsäure $C_{16}H_{26}O_7 + H_2O$ findet sich nach BONANNI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **1**, 304; C. **1902**, I, 255) im Harne von mit Borneol gefütterten Hunden, Smp. 174—175°. Sie wird über H_2SO_4 nach FROMM u. CLEMENS (Z. f. physiol. Chem. **34**, 391; C. **1901**, I, 674) wasserfrei.

Über den Mandelsäureester des Borneols $C_6H_5CH(OH) \cdot COO \cdot C_{10}H_{17}$ vgl. MC. KENZIE (C. **1904**, I, 940 und 1419).

Saures citraconsaures Bornyl, und zwar in Gestalt von zwei optischen Isomeren gewinnt HARTWALL (B. **35**, 3399), indem er 1 Mol.-Gew. l-Borneol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Citraconsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt; der eine Ester schmilzt bei 150,5°, $[\alpha]_{D_{18}} = -39{,}93°$, der andere schmilzt bei 82,5° und zeigt $[\alpha]_{D_{20,5}} = -43{,}27°$. Die optischen Antipoden wurden aus d-Borneol gewonnen. — Saure Mesaconsäureester erhielt H. durch 48stündiges Erhitzen einer fein gepulverten Mischung von 1 Mol.-Gew. Mesaconsäure mit 1 Mol.-Gew. l-Borneol usw. Durch fraktionierte Kristallisation wurde ein Säureester dargestellt: Smp. 116,5°, $[\alpha]_{D_{20}} = -45{,}13°$, der zweite saure Ester konnte noch nicht rein erhalten werden.

Bornylcarbimid $C_{10}H_{17} \cdot N:CO$ gewinnen FORSTER und ATTWELL Soc. **85**, 1188; C. **1904**, I, 1605), ebenso NEVILLE und PICCARD (Soc. **85**, 685), als sie zu Bornylcarbamid, welches als Nitrat in Wasser suspendiert war, bei 0° festes Natriumnitrit hinzufügen, Smp. 72°, $[\alpha]_D = +46{,}5°$ (in 2 %iger Benzollösung). Es wird durch Säuren oder Alkalien in Bornylamin verwandelt, Anilin bildet Bornylphenylcarbamid.

Borneolchloral $CCl_3 \cdot CH{<}^{OC_{10}H_{17}}_{OH}$. BERTRAM u. WALBAUM (J. pr. II, **49**, 6) geben an Smp. 55—56°, während die Chloralverbindung des Isoborneols

flüssig bleibt; durch Verseifen bilden beide Borneol bzw. Isoborneol zurück. Vgl. auch Haller (C. r. **112**, 143) und Minguin (C. r. **116**, 889; C. **1902**, II, 431).

Minguin und de Bollemont (C. r. **132**, 1574) beobachten für die aktiven Chloralkampfolate Smp. 48° und *d* = 1,276, während die razemische Verbindung ebenfalls bei 48° schmolz, aber *d* = 1,254 zeigte.

Borneolbromal $CBr_3 \cdot CH{<}\begin{matrix}OC_{10}H_{17}\\OH\end{matrix}$ stellen Bertram u. Walbaum (a. a. O.) her und geben den Smp. 98—99° an, während das Isoborneolbromal bei 72° schmilzt. Vgl. auch Minguin und de Bollemont (C. r. **132**, 1574), welche für das d-Bromal-Kampfolat Smp. 109° und *d* = 1,868 angeben und für die l-Verbindung Smp. 109° und *d* = 1,870, während das razemische Bromalkampfolat bei 82° schmilzt und *d* = 1,727 zeigt.

Das Aminoborneol $C_{10}H_{16}NH_2 \cdot (OH)$ isolierten Duden u. Macintyre (B. **31** [1898], 1902 und **33** [1900], 481; s. ferner, A. **313**, 59) dar, indem sie den Aminokampfer mit Natrium und Alkohol reduzierten usw.; Smp. 187°, Sdp. 264° (vgl. weitere Derivate unter Kampfer).

d-kobalticyanwasserstoffsaures Borneol $2\,C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6$ gewinnen v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 2691); ebenda s. das ferro- und ferricyanwasserstoffsaures Borneol.

Über einen Salicylsäureester des Borneols vgl. Tardy (Journ. Pharm. Chim. VI, **20**, 57; C. **1904**, II, 1043).

Über die Reaktion des Borneols mit Methylfurfurol vgl. Neuberg und Rauchwerger (C. **1904**, II, 1434).

Methylborneol $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH_2\\ | \\ C{<}\begin{matrix}CH\\OH_3\end{matrix}\end{matrix}$ gewinnt Zelinsky (B. **34**, 2883) durch Zersetzung des aus Kampfer und Magnesiummethyljodid entstehenden Produktes: Smp. 154—156°, Sdp. = ca. 193°, $[\alpha]_D = 30°\,79'$ (in Alkoholl.).

Benzyl- und Phenylborneole isolieren Haller und Bauer (C. r. **142**, 677).

Sekundäres α-Benzylborneol $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5\\ | \\ CHOH\end{matrix}$ wird als Reduktionsprodukt des Benzylkampfers erhalten: Sdp.$_{13}$ = 179—181°, $d_{18/4}$ = 1,1325, $[\alpha]_D = 26°\,10'$. Das Phenylurethan schmilzt bei 116 bis 118°, der Phtalsäureester $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5\\ | \\ CH \cdot OCO \cdot C_6H_4 \cdot COOH\end{matrix}$ bei 146°, $[\alpha]_D = +\,46°\,8'$ (Alkoholl.); das Benzylkampfen $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5\\ \| \\ CH\end{matrix}$ siedet unter 20 mm Druck bei 170—171°.

Tertiäres β-Benzylborneol $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH_2\\ | \\ C{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot C_6H_5\\OH\end{matrix}\end{matrix}$, durch Einwirkung der Organomagnesiumverbindung von Benzylchlorid auf Kampfer;

$Sdp._{10-11} = 169-170^0$, $[\alpha]_D = -12^0$ (Alkoholl.); aus dem Alkohol entsteht durch Wasserentziehung β-Benzylkampfen $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \| \\ C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bzw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ | \\ C:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$, Smp. 24⁰, $Sdp._{11} = 150-161^0$.

Tertiäres Phenylborneol $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ | \\ C<\begin{matrix}C_6H_5\\ OH\end{matrix}\end{matrix}$, wie die Benzylverbindung dargestellt, Smp. 40—41⁰, $Sdp._{12} = 157-158^0$; aus ihm erhält man durch Wasserentziehung β-Phenylkampfen $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \| \\ C\cdot C_6H_5\end{matrix}$, $Sdp._{10} = 138-140^0$, $d_{15/11} = 0{,}9736$, $[\alpha]_D = +7^0 15'$. —

Einwirkung der Metalle und ihrer Verbindungen auf Borneol. Borneolnatrium. Die Metalle der Alkalien, so Na, wirken energisch auf Borneol ein, so z. B. Natrium unter Bildung von Borneolnatrium, welches sich aus seiner Benzollösung in sechsseitigen Blättchen abscheiden läßt (Kachler und Spitzer, M. **2**, 235); es reagiert mit CO_2 unter Bildung von borneolkohlensaurem Natrium. Beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol und beim Behandeln des Produktes mit Wasser bilden sich Cyanborneol, Borneolcarbonat und Borneolurethan (Haller, Bl. II, **37**, 410; J. **1882**, 393). Nach Haller (C. r. **130**, 688; C. **1900**, I, 813) reagiert Borneolnatrium mit Benzaldehyd und anderen Aldehyden, wobei Benzylidenkampfer $C_6H_5CH:C_{10}H_{14}O$ usw. gebildet wird. Man löst Borneolnatrium in Petroläther und behandelt mit Benzaldehyd; aus künstlichem, geringe Mengen Isoborneol enthaltendem d-Borneol, aus fast reinem Isoborneol ($[\alpha]_D = -26{,}11^0$) und aus l-Borneol ($[\alpha]_D = -37^0$) wurde stets Rechts-Benzylidenkampfer, Smp. 95—96⁰, erhalten, $[\alpha]_D = +424{,}53$ bis $+437{,}23^0$ (alkohol. Lösung). Es muß der Benzaldehyd die Oxydation des Borneolnatriums zum Natriumkampfer bewirken, welcher dann mit dem Benzaldehyd zu Benzylidenkampfer zusammentritt. l-Methylsalylidenkampfer, aus l-Borneolnatrium und Methylsalicylaldehyd, schmilzt bei 92—94⁰, $[\alpha]_D = -414{,}58^0$, l-Anisylidenkampfer, Smp. 125⁰, $[\alpha]_D = -528{,}17^0$. l-Piperonylidenkampfer, Smp. 159,5⁰, $[\alpha]_D = -393{,}8^0$. — Die Salze der Metalle sind in ihrer Wirkung auf Borneol verschieden. So spaltet, wie wir sahen, Zinkchlorid verhältnismäßig sehr schwer Wasser ab; Kobaltcyanwasserstoffsäure bildet eine charakteristische Verbindung (vgl. oben), Aluminiumchlorid vereinigt sich mit Borneol nach Perrier (C. **1894**, II, 475) zu einer Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2Al_2Cl_6$.

Identifizierung des Borneols. Für den Nachweis des Borneols vgl. man oben das über das Vorkommen usw. Mitgeteilte; hier sei folgendes hinzugefügt. Liegt die Vermutung vor, daß Borneol verestert vorhanden ist, so muß zunächst verseift werden; zur weiteren Identifizierung fraktioniere man und untersuche die von ca. 205—215⁰ übergehenden Anteile. Häufig kristallisiert das Borneol bei der Abkühlung, ev. nach dem Lösen in Petroläther aus. Ein Smp. von 204—205⁰, Sdp. von 212⁰ und schließ-

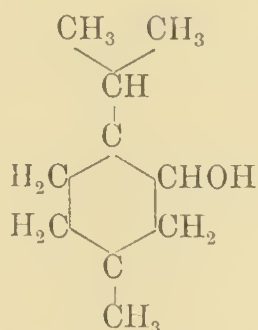
lich eine Drehung von ca. $[\alpha]_D = \pm 38^0$ spricht für die Gegenwart von Borneol. Zur weiteren Identifizierung jedoch empfiehlt es sich, das Acetat darzustellen: letzteres kann man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid gewinnen. Die aktiven Acetate des Borneols schmelzen bei 29°. — Zur näheren Charakterisierung des Borneols eignet sich das Bornylphenylurethan vom Smp. 138—139° (Bertram u. Walbaum, J. pr. II, **49** [1894], 5), ferner das bei 55—56° schmelzende Borneolchloral (Haller, C. r. **112** [1891], 145), das Bromal vom Smp. 105—109° (Minguin, C. r. **116** [1893], 889), schließlich läßt sich Borneol häufig sehr gut nachweisen, wenn man die betreffende flüssige Fraktion mit Chromsäure oxydiert und den gebildeten Kampfer durch das bei 118—119° schmelzende Oxim charakterisiert. — Ist Borneol neben Isoborneol nachzuweisen, so kann man letzteres, wie oben angegeben wurde, durch Erhitzen mit Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid oder Stearinsäure in Kampfen überführen, alsdann aus dem Ester Borneol regenerieren und identifizieren; außerdem beachte man, daß die Bornylderivate sämtlich schwerer löslich sind als die Isobornylverbindungen und auch vielfach andere Schmelzpunkte zeigen. Zur Unterscheidung von Borneol und Isoborneol siehe ferner die Methoden von Tschugaeff (Chem. Ztg. **26** [1902], 1224), sowie von Hesse (B. **39** [1906], 1144). — Ist Borneol neben Kampfer zu bestimmen, so kann man letzteren ins Oxim überführen und dieses mit kalter Schwefelsäure ausziehen; oder man erwärmt das kampferhaltige Gemisch nach Haller (C. r. **108** [1889], 1308) mit Bernsteinsäure- oder Phtalsäureanhydrid und gewinnt die sauren Ester des Borneols, welche sich als Natriumsalze in wäßrige Lösung bringen lassen, während Kampfer usw. durch Ausschütteln mit Äther entfernt werden kann, oder man destilliert den leicht flüchtigen Kampfer von der Natriumsalzlösung der sauren Ester mit Wasserdampf ab.

Konstitution des Borneols. Auch über die Konstitution des Borneols vgl. man das oben beim Vorkommen usw. bereits Erwähnte. Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ des Borneols wurde 1841 durch Pelouze (A. **40**, 326) festgestellt. Die Natur des Sauerstoffatoms wurde sehr bald als die eines Hydroxylsauerstoffs erkannt, indem Pelouze das Borneol zu Kampfer $C_{10}H_{16}O$ oxydierte, woraus bereits Gerhardt (A. **45**, 29) im Jahre 1843 den Schluß zog, daß Borneol zum Kampfer in demselben Verhältnis stehe wie ein Alkohol zum Aldehyd. Alsdann konnte Berthelot Ende der fünfziger Jahre (A. **112**, 363) durch die Überführung des Kampfers in Borneol mittels alkoholischen Kalis in der Bombe die Alkoholnatur des Borneols von neuem bestätigen, wenn er auch dadurch zu der Ansicht kam, daß im Kampfer ein Aldehyd vorliege. Noch nicht kannte man damals den Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen. Erst durch die von Würtz (A. **148**, 132) gemachte Entdeckung eines neuen Alkohols $C_5H_{12}O$, der bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure lieferte, sah man sich in den sechziger Jahren veranlaßt, alle Alkohole, die in normaler Weise Aldehyd und Säure lieferten, von jenen zu trennen, die diese Reaktion nicht zeigten. Letztere bezeichnete man

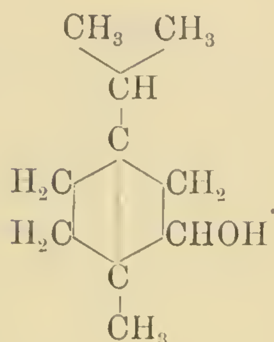
als Pseudoalkohole (vgl. auch Butlerow, Org. Chemie **1868**, 217). Erst allmählich entwickelte sich bald darauf in scharfer Weise die Kenntnis über die Trennung der Alkohole in primäre, sekundäre und tertiäre.

Bis zum Jahre 1857 wissen wir von der Konstitution des Borneols demnach weiter nichts als seine Bruttoformel und daß es ein Alkohol ist. In der nächsten Periode, 1857—1872, kamen keine neuen Aufklärungen über die Konstitution des Borneols hinzu; nur deshalb, weil man aus dem Kampfer schon früher Cymol gewonnen und in den sechziger Jahren dieses als p-Methyl-Propylbenzol erkannt hatte, gab man auch dem Borneol vielfach eine cyklische Konstitution. Überhaupt geht die Erforschung der Konstitution des Borneols Hand in Hand mit jener des Kampfers; alle Formeln, die für den Kampfer aufgestellt wurden, haben auch Gültigkeit für das Borneol, so daß an dieser Stelle davon Abstand genommen werden soll, alle aufgestellten Formeln zu erwähnen: man vgl. die Angaben beim Kampfer. Hier sei nur folgendes erwähnt. Die Ansicht, daß der Kampfer einen Kohlenstoffring enthält, teilte man am Ende dieser Periode noch nicht allgemein; so nimmt V. Meyer (B. **3** [1870], 122) eine aliphatische Oxydformel an, während Hlasiwetz (B. **3**, 544 und B. **4** [1871], 383) sich für einen Kohlenstoffring ausspricht, den Kampfer aber ebenfalls als Oxyd ansieht. Erst von Kachler (A. **164** [1872], 92) wird eine Ketogruppe im Kampfer angenommen und diese in den Ring hineinverlegt. Man sieht, daß, während man für das Borneol die Alkoholnatur als zweifellos annahm, man am Ende dieser Periode den Kampfer teils als Oxyd, teils als Keton, teils als Aldehyd ansah, und diejenigen, welche im Kampfer ein Keton vermuteten, waren ebenfalls geteilter Meinung darüber, ob, wenn ein Ring vorliegt, die Ketogruppe im Ringe steht oder nicht.

Erst in der nächsten Periode, 1872—1887, kam man zu wesentlichen Fortschritten in der Anschauung über die Konstitution des Borneols und Kampfers. Nachdem man in den siebziger Jahren noch lange hin und her geschwankt hatte, ob man in diesen beiden aliphatische oder cyklische Moleküle sehen sollte, und ob man im letzteren Falle ein monocyklisch ungesättigtes Molekül vor sich hätte oder ein bicyklisches, zog Kanonnikow (B. **16**, Ref. 3051), anfangs der achtziger Jahre aus der Bestimmung der Molekularrefraktion des Borneols den Schluß, daß wir es mit einem bicyklischen Molekül zu tun haben. K. stellte gemäß seiner Kampferformel für das Borneol die Formel:

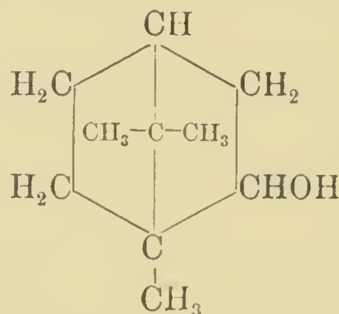


auf. Bredt verbesserte kurz darauf (A. **226**, 261) diese Formel in folgende:



Wir haben in dieser Periode demnach als wichtigstes Ergebnis festzustellen, daß das Borneol ein bicyklisches Molekül ist. Von größter Tragweite wurde aber auch die Darstellung des Kampferoxims durch Naegeli (B. **16** [1883], 494 und 2981); besonders Goldschmidt und Zürrer, sowie Beckmann stellten alsbald fest, daß in diesem Oxim ein Ketoxim vorliegt. Jedoch nicht alle Reaktionen ließen sich mit obiger Formel Bredts für den Kampfer und für das Borneol in Einklang bringen.

Erst in der letzten Periode, 1887 bis zur Gegenwart, wurde die Konstitution des Borneols vollständig aufgeklärt. Zunächst wurde durch die optischen Untersuchungen Brühls (B. **24**, 3376 usw.) die bicyklische Natur des Borneols in einwandfreier Weise von neuem bestätigt. Im Jahre 1893 veröffentlichte dann Bredt (B. **26**, 3047) seine neue Auffassung über die Konstitution des Kampfers, nach der er die Isopropylgruppe an der Ringbildung beteiligt annahm, woraus sich für das Borneol die Konstitution

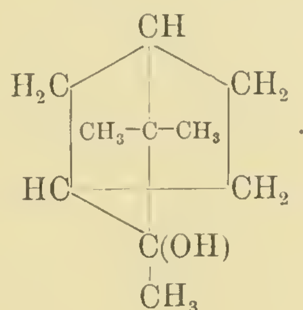


ergibt. Obwohl man seit langem wußte, daß in der Terebinsäure das dimethylierte tertiäre Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe trägt und obwohl Schryver für die Terpenylsäure ein gleiches nachgewiesen hatte zog man doch nicht den Schluß, daß die Isopropylgruppe an der Ringbildung oder an einer doppelten Bindung beteiligt sei. Erst Bredt sprach dies offen in seiner obigen Kampferformel aus.

Die größten Schwierigkeiten bestanden nun noch darin, diese neue Borneolformel in Einklang mit den Isomerien des Borneols, dem „camphol instable“ Montgofiers, dem „β- oder Isoborneol“ Berthelots und dem „Isoborneol“ Bertrams und Walbaums, sowie mit dem Kampfen zu bringen. Das Borneol verhält sich seinen ganzen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach wie ein sekundärer Alkohol: der Sauerstoff kann ihm durch Erhitzen mit Zinkstaub in der Bombe nur äußerst schwer entzogen werden, die Esterifizierungsgeschwindigkeit ist ebenfalls die eines sekundären Alkohols. Was nun das Verhältnis des Borneols zum Isoborneol anlangt, so konnte ja zweifellos eine physikalische Isomerie

vorliegen. Was lag näher als diese Annahme zu machen? Hinzukam, daß das Isoborneol sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus dem Keton Kampfer gewinnen und ferner, daß sich das Isoborneol wieder selbst in neutraler bzw. in schwach alkalischer Lösung zum Keton Kampfer oxydieren läßt.

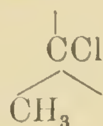
Nichtsdestoweniger wurden bald Stimmen laut, welche das Isoborneol als tertiären Alkohol angesehen wissen wollten; so gab WAGNER (Ж. **31** [1899], 680) dem Isoborneol folgende Konstitution:



Es waren folgende Momente, welche die tertiäre Natur des Isoborneols wahrscheinlicher machten als die sekundäre: 1. Isoborneol spaltet bedeutend leichter Wasser ab als Borneol (BERTRAM u. WALBAUM, J. pr. II, **49**, 1), genau so wie tertiäre Alkohole leichter Wasser abzuspalten pflegen als sekundäre. 2. Nach den Untersuchungen von KONDAKOW und seinen Mitarbeitern findet bei der Behandlung der sekundären Alkohole mit PCl_5, Salzsäure usw. sehr leicht eine Isomerisation der sekundären zu den tertiären Chloriden statt; demnach sollte auch das Isobornylchlorid ein tertiäres Chlorid sein (J. pr. II, **65**, 201; **68**, 117 usw.). 3. Es spaltet nach SEMMLER (B. **33**, 774) das Isoborneol, in der Bombe mit Zinkstaub auf ca. 220° erhitzt, Sauerstoff ab, während Borneol dies nicht tut; auch hiernach zeigt das Isoborneol große Ähnlichkeit mit tertiären Alkoholen. 4. Kampfen läßt sich nach dem BERTRAMschen Verfahren glatt in Isobornylacetat umwandeln. Es ist dies eine Reaktion, welche im allgemeinen glatt nur zur Bildung der Ester tertiärer Alkohole führt. 5. Die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäure an Kampfen sollte, wie bisher fast ausnahmslos in der Chemie beobachtet ist, zu tertiären Halogeniden führen, da das Kampfen eine semicyklische doppelte Bindung aufweist. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Anlagerungsprodukte von Halogenwasserstoff an das Kampfen identisch sind mit den Isobornylhalogeniden. Es ist von SEMMLER (B. **33**, 3420) bereits nachgewiesen worden, daß das Isobornylchlorid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Kampfan liefert; dies ist auch von BREDT (Studie über die räuml. Konfiguration des Kampfers usw., S. 118) bestätigt worden. Hiernach muß das Isobornylchlorid, also auch das Kampfenhydrochlorid, ein Kampferabkömmling sein.

Wegen dieser Überführung des Kampfenhydrochlorids in Kampfan müssen wir annehmen, daß entgegen allen bisherigen Regeln bei der Anlagerung des Halogenwasserstoffs an das Kampfen sofort eine Ringsprengung stattfindet, so daß ein Derivat des Kampfertypus entsteht und sich ein sekundäres, dem Bornylhalogenid isomeres Isobornylhalogenid

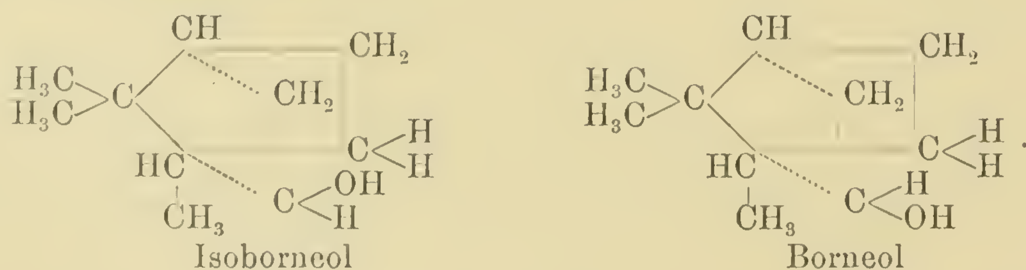
bildet: das primär entstehende eigentliche tertiäre Kampfenhydrochlorid muß demnach eine sehr labile Form sein, die Halogenwasserstoffabspaltung muß mit der größten Leichtigkeit vor sich gehen, indem ein Wasserstoffatom von der gradeüber stehenden CH_2-Gruppe hergenommen wird; es verhält sich demnach die tertiäre



Gruppe zur gegenüber stehenden CH_2-Gruppe so, wie wenn diese beiden Gruppen benachbart ständen, ja es findet die Abspaltung sogar noch leichter statt, so daß wir annehmen müssen, daß die Näherung des Halogenatoms und der Wasserstoffatome der betreffenden CH_2-Gruppe in dem eigentümlichen bicyklischen System eine noch größere ist, als in einem einfachen monocyklischen System, wo sie benachbart stehen.

Die umgekehrte Umlagerung des Kampfertypus in den Kampfentypus findet demnach besonders nur dann statt, wenn sich eine doppelte Bindung bilden soll; auf der labilen Natur der tertiären Derivate des Kampfens beruht demnach der größte Teil der Reaktionen und der eigentümlichen Umlagerungen des einen Systems in das andere. Auch das nach der Bertramschen Reaktion primär gebildete tertiäre Acetat muß Essigsäure ganz besonders leicht abspalten unter Schaffung des intermediären Tricyklens, welches seinerseits ebenso leicht aufgespalten wird zum Kampfertypus. Auch das Methylkampfenilol spaltet leicht Wasser ab, leichter als das Isoborneol; aber man ist nach meiner Meinung im Irrtum, wenn man glaubt, daß diese Wasserabspaltung direkt nach der Seitenkette hin stattfindet. Auch hier haben wir zunächst Bildung des Tricyklens, alsdann Aufspaltung zum Kampfertypus anzunehmen. Daß uns dieser ganze Mechanismus der Reaktionen entgeht, liegt nur daran, daß bei der Spaltung des Tricyklens stets und ständig das chemisch gleiche Kampfen entstehen muß. Anders liegen die Verhältnisse beim Fenchontypus und bei den Fenchenen (vgl. diese), wo chemisch verschiedene Verbindungen entstehen können, da es hier nicht gleichgültig ist, welcher Fünfring im Tricyklen gesprengt wird.

Betrachten wir nunmehr, wenn wir annehmen, daß das Borneol und Isoborneol sekundäre stereoisomere Alkohole sind, diese beiden Moleküle am Modell, so könnte man für Isoborneol und Borneol folgende beiden Formeln in Betracht ziehen:



Zweifellos ist bei dieser Annahme der Lagerung der Atome angenommen, daß aus dem Borneol Wasser schwieriger abzuspalten ist. Bredt (a. a. O.)

bezeichnet die Isoborneole als Endoborneole (Endokampfanole), die Borneole als Exoborneole (Exokampfanole). Die Bildung des Exoborneols und seiner Derivate aus dem Pinen läßt sich erklären, da man annehmen muß, daß das dimethylierte Brückenkohlenstoffatom auch im Pinen eine analoge Lage hat wie im Borneol.

Stellen wir die Frage, ob die Borneolformel allen Anforderungen und allen Reaktionen genügt, so wird auf das bei der Konstitution des Kampfers Gesagte verwiesen, dessen Formel auf deduktivem Wege hergeleitet werden wird. An dieser Stelle sei noch das verschiedene Verhalten bei der Bildung des Kampfens bzw. Bornylens erwähnt. Aus den oben entwickelten Formeln des Borneols und Isoborneols liegen besonders drei Möglichkeiten für die Bildung eines Terpens $C_{10}H_{16}$ vor, einmal sollte sich Wasser abspalten unter Bildung des Bornylens, zweitens unter Bildung des Cyklens, drittens, indem Wasserstoff von der benachbarten Methylgruppe hergenommen und ebenfalls ein Dreiring geschaffen wird. Letztere Bildung von $C_{10}H_{16}$ möchte ich hier zunächst ausschließen; die primäre Bildung des Cyklens führt zur sekundären Schaffung des Kampfens, und zwar besonders in saurer Lösung, so daß das tricyklische Terpen sehr schwer zu fassen ist. Aus dem Borneol und seinen direkten Derivaten scheint nun vorzugsweise Bornylen gebildet zu werden, d. h. der Wasserstoff zur Wasserabspaltung wird von der benachbarten Methylengruppe hergenommen; besonders haben wir diese Art der Terpenbildung bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge bei höherer Temperatur auf Bornyljodid (Smp. -3^0) oder aber nach TSCHUGAEFF bei der Destillation des Bornylxanthogenats. Dagegen dürfte die Bildung des Tricyklens bzw. des Kampfens hauptsächlich vom Isoborneol und seinen Derivaten aus vor sich gehen. Bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Borneol können wir annehmen, daß entweder Umlagerung in Isoborneol statthat, wobei alsdann Tricyklen bzw. Kampfen usw. entstehen müßten, oder aber wir spalten aus dem Borneol Wasser ab und kommen zum Bornylen, welches alsdann sehr leicht invertiert werden könnte, indem wir zu Bornylenen mit sekundär-tertiärer Doppelbindung gelangen, wobei sich schließlich ganz andere Typen bilden können. — Die Bildung des Kampfens aus Borneol und seinen Derivaten, z. B. aus dem Pinenhydrochlorid, geht erst bei sehr hoher Temperatur vor sich, vielleicht erst nach Isomerisierung zu Isoborneolderivaten. — Über das Isoborneol und seine Derivate vgl. man den „Bestandteil Kampfen“ und dessen Derivate (Bd. II, S. 39). — Nehmen wir an, daß das Isoborneol ein sekundärer Alkohol ist, so muß bei der Behandlung mit Zinkstaub nach SEMMLER Wasser abgespalten werden und bei der intermediären Bildung von Tricyklen und teilweise während des Überganges des letzteren in Kampfen eine Reduktion dieses Kohlenwasserstoffes zum Isokampfan statthaben. —

Geschichte des Borneols. Bezüglich der Geschichte des Borneols muß auf alle bisherigen Mitteilungen, namentlich auf sein Vorkommen usw. verwiesen werden; es sei folgendes nachgetragen. Am längsten bekannt ist das Vorkommen des Borneols in der d-Modifikation in *Dryobalanops*

Camphora; dieses Vorkommen ist sicher beobachtet worden, solange man sich mit dem Holz dieser Bäume beschäftigte. Ebenso konstatierte Bruylants das Vorkommen im Rosmarinöl (J. **1879**, 944), in dem d-Borneol neben l-Borneol und Kampfer vorkommt. In der l-Modifikation dürfte es besonders verestert in der Baldrianwurzel von Gerhardt (A. **45**, 34), Bruylants (B. **11**, 455) und Haller (A. ch. VI, **27**, 396) festgestellt sein. Auch im Fuselöle des Branntweins, welches durch Gärung des in der Krappwurzel enthaltenen zuckerartigen Substanzen bereitet wird, fand Jeanjean (A. **101**, 95) l-Borneol, ebenso fand letzteres Hanbury (J. **1874**, 537) im N'gai-Kampfer. l-Bornylester wurden alsdann von Bertram und Walbaum (Ar. **231**, 290) in Coniferennadelölen konstatiert. Kurzum, bis in die letzte Zeit hinein ist das Borneol in aktiver und razemischer Form in ätherischen Ölen aufgefunden worden, wie aus dem Vorkommen oben zu ersehen ist.

Die künstliche Darstellung des Borneols verdanken wir in erster Linie Berthelot, welcher Kampfer mit alkoholischem Kali auf 180° erhitzte (A. ch. III, **56**, 78). Alsdann reduzierte Baubigny Kampfer mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln, wobei er auch das entgegengesetzt drehende Isoborneol gewann (Z. **1866**, 408; **1867**, 71; **1868**, 208, 481, 687); Kachler (A. **197**, 89), Montgolfier (A. ch. V, **14**, 38), Haller und Beckmann (a. a. O. unter Darstellung) beschäftigten sich weiter mit dieser Reaktion. Über eine neue Reduktionsmethode berichten alsdann Jackson und Menke (Am. **6**, 406; vgl. Immendorff, B. **17**, 1036) usw., wobei sie Kampfer mit Natrium und Alkohol reduzieren. Bei allen diesen Reduktionsmethoden entsteht neben Borneol mehr oder weniger Isoborneol (vgl. Beckmann, J. pr. II, **55**, 31). Schließlich sei erwähnt, daß Bertram und Walbaum im Jahre 1894 (J. pr. II, **49**, 1) reines Isoborneol aus Kampfen gewinnen. Aus dem Kampfen kann das Borneol künstlich dargestellt werden, indem man Pinen in Kampfen durch das Pinenchlorhydrat überführt und aus dem Kampfen nach Bertram und Walbaum Isoborneol gewinnt, letzteres zu Kampfer oxydiert und diesen schließlich durch Reduktion in Borneol überführt. Vgl. ferner Hesse (B. **39**, 1127). Alle diese Umsetzungen sind erst in dem letzten Jahrzehnt mehr oder weniger klar erkannt und entwickelt worden. Auch die Totalsynthese des Kampfers durch Komppa (B. **36** [1903], 4332) fällt in die allerletzte Zeit, so daß wir auch das Borneol erst von diesem Zeitpunkt an vollständig aufbauen können. — Die Unterscheidung und Abtrennung des Borneols besonders vom Kampfer wurde von Haller und Beckmann, wie wiederholt erwähnt, besonders studiert.

Die physikalischen Eigenschaften des Borneols sind geschichtlich frühzeitig festgestellt worden; allerdings gibt man den Smp. zuerst zu 198° (Pelouze, A. **40**, 326) an, aber der Sdp. wird bereits von diesem Forscher zu 212° ermittelt. Jeanjean (A. **101**, 95) betont besonders die Linksdrehung des Borneols aus dem Krappfuselöl gegenüber der Rechtsdrehung des Borneokampfers (vgl. auch Biot, C. r. **11**, 374). Die Existenz des „camphol instable" wurde besonders an seiner entgegengesetzten Drehung von Baubigny, Montgolfier und Haller erkannt. Jedoch die

genauen physikalischen Daten sowohl des Borneols, als auch Isoborneols verdanken wir erst den Untersuchungen Hallers, Bertrams u. Walbaums und in allerletzter Zeit denen Tschugaeffs (C. **1905**, I, 93).

Die Erkenntnis der chemischen Eigenschaften des Borneols beginnen mit seiner Oxydation zu Kampfer (Pelouze, A. **40**, 326) im Jahre 1841 bzw. mit der Wasserabspaltung; durch Oxydation erhielt man aus dem d-Borneol den d-Kampfer, aus dem l-Borneol des Baldrian- bzw. Krappfuselöls den l-Kampfer. Die nächstwichtige Reaktion war seine Behandlung mit Salzsäure bzw. PCl_5. Berthelot (A. ch. III, **56**, 78 und A. **112** [1859], 366) läßt Salzsäure auf Borneol einwirken. Kachler (A. **164**, 77) studiert die Reaktion des Borneols mit PCl_5; es wird von allen Forschern festgestellt, daß dieses vermeintliche „Bornylchlorid" leichter HCl abspaltet als das Pinenhydrochlorid. Aber erst die Untersuchungen von Jünger und Klages (B. **29** [1896], 544) und Reychler (B. **29**, 697) zeigten, daß das von ihnen dargestellte Isobornylchlorid identisch mit Kampfenhydrochlorid sei, die Untersuchungen von Wagner und Brickner legten dar, daß das Pinenhydrochlorid das wahre Bornylchlorid sei. Schließlich ließ die Reduktion des Isobornylchlorids (Kampfenhydrochlorids) mit Natrium und Alkohol von seiten Semmlers und Bredts erkennen, daß dieses Chlorid zum Kampfertypus gehöre. Findet bei dieser Reduktion keine Umlagerung statt, so müssen wir nach Semmler daraus folgern, daß das wahre Kampfenhydrochlorid bisher unbekannt ist und daß dem Kampfenhydrochlorid (Isobornylchlorid) sekundäre Struktur zukommt.

Wir erkennen, daß die Aufklärung aller dieser verwickelten Reaktionen sich bis in die letzte Zeit ausgedehnt hat, daß die eigentümliche Umlagerung der Kampferderivate in das Kampfen erst in den letzten Jahren von Wagner (Ж. **31** [1899], 680) und von Semmler (B. **33** [1900], 774 und 3420) betont, ebenso das Eintreten einer Isomerisierung von Kondakow und seinen Mitarbeitern ausgesprochen wurde (J. pr. II, **65**, 201). Aber erst in den letzten Jahren ist gezeigt worden, daß gerade eine Isomerisierung des tertiären Chlorids (wahres Kampfenhydrochlorid) in das sekundäre gewöhnliche Kampfenhydrochlorid (Isobornylchlorid) statthat; erst hierdurch ist man der Erkenntnis der Konstitution des Isoborneols und Borneols näher gekommen.

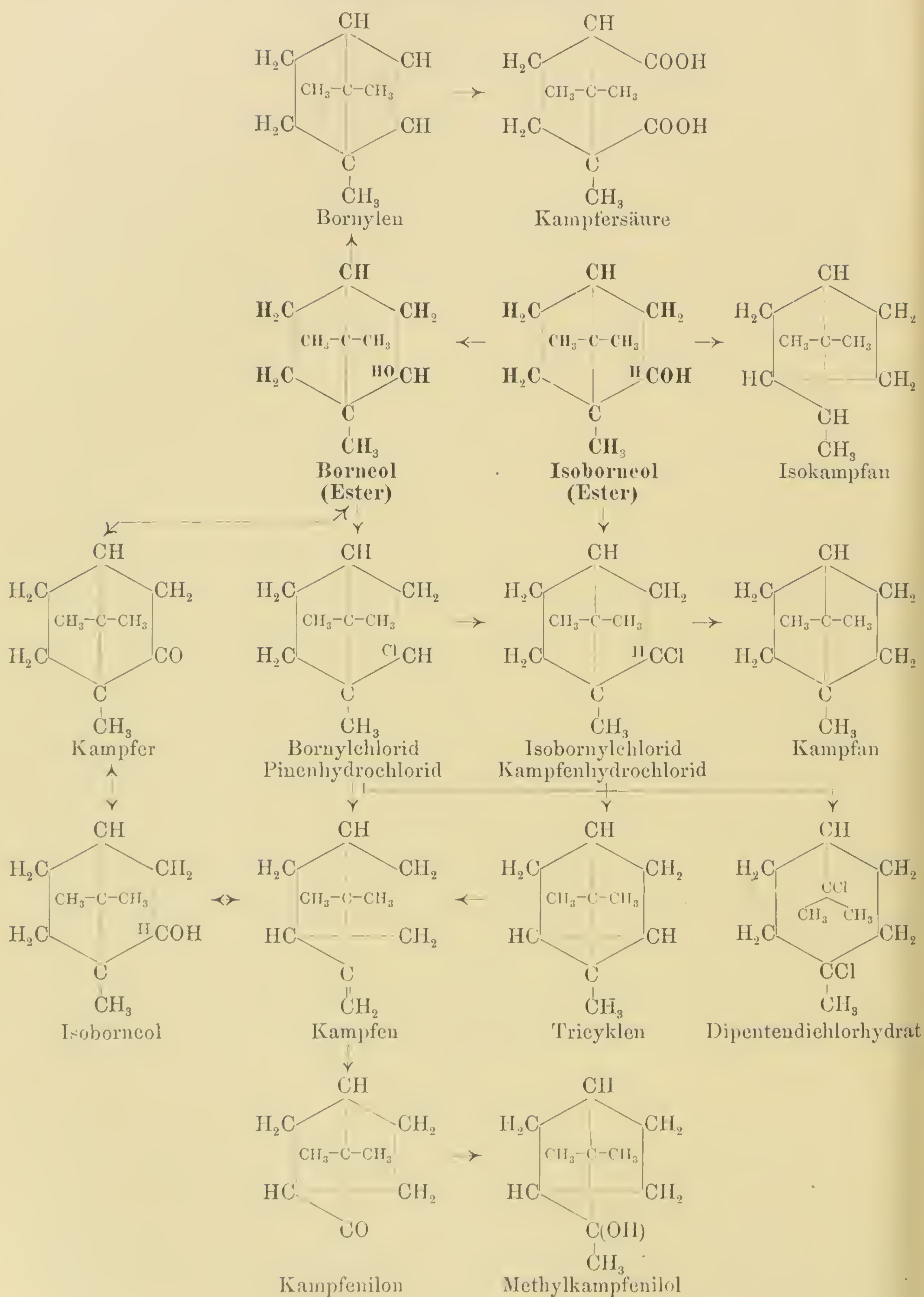
Es ist danach klar, daß auch die Geschichte der Identitätsreaktionen und der Konstitutionsaufklärung, wie sie oben entwickelt wurde, erst in der allerletzten Zeit ihren Abschluß finden konnte.

Vgl. Tabelle Borneol und Isoborneol S. 130.

Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ der anderen Pentoceantypen.

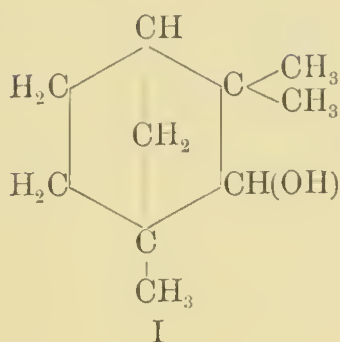
Vom Norkampfan (Bd. III, S. 73) leiten sich zwei Methylnorkampfane ab, das Kampfan und das Dihydrofenchen; vom ersteren haben wir als Alkoholderivat das Borneol kennen gelernt, vom Dihydrofenchen leitet sich ev. unter anderem Isofenchylalkohol ab (vgl. Fenchon).

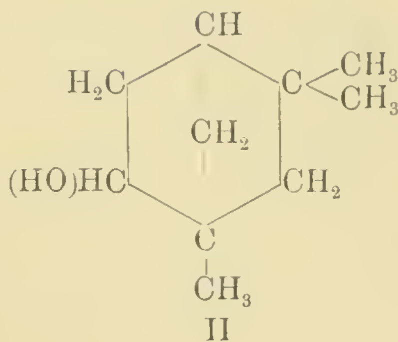
Borneol und Isoborneol.[1]

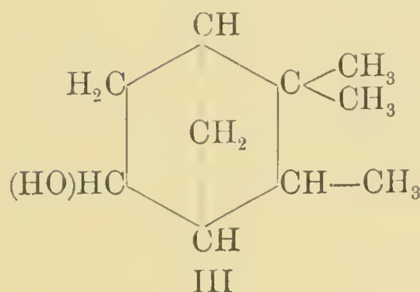


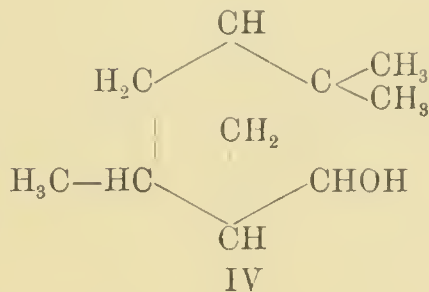
[1] Das Isoborneol wird hier als sekundärer Alkohol und als strukturisomerer mit dem Borneol betrachtet.

Vom Norisokampfan können sich folgende vier Alkoholtypen ableiten:









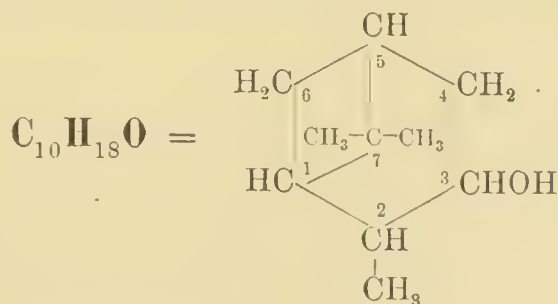
Von diesen Alkoholen dürfte dem Fenchylalkohol (vgl. Fenchon) Struktur I zukommen; von den übrigen Formeln kommt vielleicht die eine oder andere dem Isofenchylalkohol bzw. den flüssigen Isomeren des Fenchyl- bzw. Isofenchylalkohols zu. — Wir sahen oben, daß von dem Bicykloheptan C_7H_{12} sich nur zwei dimethylierte Muttersubstanzen ableiten, das Norkampfan und das Norisokampfan, welche ihrerseits, wenn sie methyliert werden, verschiedene Typen liefern; von diesen können wir aber von den beiden Ketonen Kampfer und Fenchon aus nur zu den erwähnten Alkoholen gelangen. Jedoch sind von allen bisher in reinem Zustande nur dargestellt worden das Borneol, das Isoborneol, der Fenchyl-, Isofenchylalkohol und von tertiären Alkoholen das Methylkampfenilol; unter den Fenchylalkoholen dürfte demnach bisher keinem einzigen eine tertiäre Struktur zukommen. Es ist Aufgabe der Zukunft, die weiteren Alkohole dieser einzelnen Pentoceantypen herzustellen.

Über die Alkohole $C_9H_{16}O$, welche sich vom Kampfenilon und von den beiden Fenchocamphoronen ableiten, vgl. unter Kampfen und Fenchen.

α_2) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ des Tetroceansystems.

Pinokampfeol = Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptanol-3

$C_{10}H_{18}O$ =



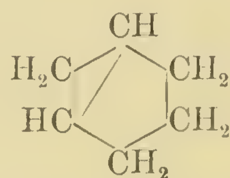
Dieser Alkohol ist bisher in der Natur nicht aufgefunden, sondern durch Reduktion des zugehörigen Pinokampfons mit Natrium und Alkohol gewonnen worden (Wallach und Smythe, A. **300** [1898], 286; Wallach und Rojahn, A. **313** [1900], 363). Das Keton seinerseits wurde aus dem Nitrosopinen durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Das Pinokampfeol siedet von 218—219°, $d = 0{,}9655$, sein Urethan schmilzt bei 98°; das Oxim läßt sich zu einem Nitril $C_9H_{15}CN$ aufspalten, das seinerseits zur Pinokampfolensäure usw. verseift werden kann (weitere Eigenschaften vgl. unter Pinen). — Der Alkohol ist insofern bemerkenswert, als man durch H_2O-Abspaltung aus ihm (nach Tschugaeff) zum Pinen zurückgelangen kann. Über das zugehörige Keton Pinokampfon vgl. auch Wallach (A. **346**, 235).

Der zu demselben Typus gehörige Alkohol $C_9H_{16}O$, der sich vom Nopinon ableiten würde, ist bisher nicht bekannt.

α_3) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ der Trioceansysteme.

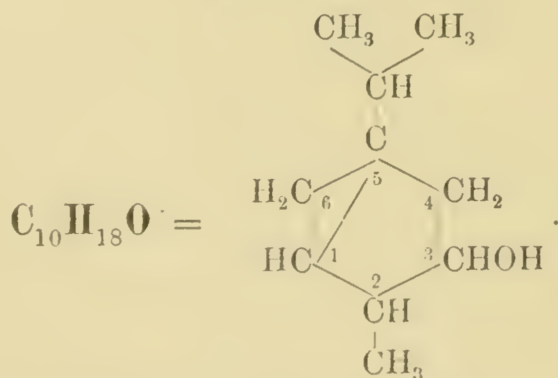
Die bisher besprochenen Vertreter der Pentocean- und Tetroceansysteme waren Bicykloheptane; Bicyklohexane sind als Bestandteile in den ätherischen Ölen bisher nicht festgestellt worden. Anders verhält es sich mit Trioceansystemen, indem wir sowohl Abkömmlinge des Bicykloheptans, als auch des Bicyklohexans kennen, oder wenigstens können wir Derivate des Bicykloheptans aus ätherischen Ölen gewinnen, nämlich das Caron, wenn auch nicht Terpene dieses Systems; auch ist der zum Caron gehörige Alkohol bisher nicht bekannt.

Von dem Bicyklohexan



leitet sich ein Alkohol ab, der in der Natur vorkommt.

260. Tanacetylalkohol = Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0, 1, 3]-hexanol-3



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Der Tanacetylalkohol wurde früher künstlich erhalten, als er in ätherischen Ölen aufgefunden wurde.

Wenn er auch nicht weit verbreitet in letzteren ist, so beansprucht er doch hohes Interesse wegen seiner Struktur als Derivat eines Dreirings: er gehört eng zusammen mit dem Sabinol, so daß wir den Tanacetylalkohol auch als Dihydrosabinol bezeichnen können. Der Tanacetylalkohol wurde gleichzeitig von Wallach (A. **272** [1892], 109) aus dem Thujon und von Semmler (B. **25** [1892], 3344) aus dem Tanaceton gewonnen. Wallach erhält ihn aus fraktioniertem Thujon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol. Semmler gewinnt ihn aus chemisch reinem Tanaceton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol. Da das Tanaceton in chemisch reinem Zustande zuerst aus dem Rainfarnöl abgeschieden wurde, so habe ich den Ausdruck Tanaceton beibehalten, dagegen für das isomere Keton, das aus dem Tanaceton durch Invertierung mittels Säuren erhalten wird. den Namen Isothujon angenommen, mit dem dieser Körper zuerst von Wallach belegt worden ist; auf diese Weise wird am besten die chemische Verschiedenheit des Tanacetons und Isothujons betont. Das dritte Isomere, das Carvotanaceton, wie es von Semmler zuerst durch Erhitzen erhalten wurde, behält diesen Namen bei: wir haben demnach eine Tanaceton-, Isothujon- und Carvotanacetonreihe scharf voneinander getrennt. Es sei ferner erwähnt, daß das Thujon (aus Thujoöl) zwar chemisch identisch mit dem Tanaceton, aber letzterem physikalisch ist. Die Thujonreihe ist demnach eine der Tanacetonreihe parallel gehende physikalisch isomere Reihe; der durch Reduktion entstehende „Tanacetylalkohol" dürfte ev. im rohen Zustande ein Gemenge dieser beiden Reihen darstellen (vgl. Bestandteil „Tanaceton").

Der Tanacetylalkohol findet sich sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Estern in ätherischen Ölen, besonders ist sein Vorkommen als Alkohol sowohl, als auch als Acetat, Valerianat und ev. Palmitat im Wermutöl (*Artemisia Absinthium* L.) festgestellt worden. Sch. u. Co. (Sch. **1897**, I, 51) haben, nachdem Semmler in diesem Öl Tanaceton nachgewiesen hatte, konstatiert, daß sich außer diesem Keton auch noch der zugehörige Alkohol in dem Wermutöl finde, und zwar 10,3 $^0/_0$ freier und 13,9 $^0/_0$ veresterter Tanacetylalkohol. Das Tanaceton war vorher so weit wie möglich mittels Bisulfit entfernt worden, alsdann wurde der Rückstand verseift.

Außer diesem Vorkommen im Wermutöl ist der Tanacetylalkohol in einem anderen Öl von Jeancard und Satie (Bl. III, **31** [1904], 478), und zwar im Scheihöl, wahrscheinlich gemacht worden; das Öl zeigte $d = 0{,}95$, S. Z. = 8,4, E. Z. = 66,5, nach der Acetylierung 129,5, besaß braunrote Farbe und roch absinthähnlich; es enthielt 15 $^0/_0$ Phenole, unter denen der Dimethyläther des Pyrogallols ein Hauptbestandteil war. Das von Phenolen befreite Öl ging von 175—200° über und schien Tanaceton und Tanacetylalkohol zu enthalten. — Zweifellos dürfte sich dieser Alkohol noch häufiger in ätherischen Ölen finden, als er bisher nachgewiesen wurde.

Charabot (C. r. **130** [1900], 923; Bl. III, **23** [1900], 474) beschäftigt sich mit der Entstehung der einzelnen Bestandteile ätherischer Öle in der Pflanze und mit dem Übergang der einzelnen Bestandteile ineinander,

wobei er als Untersuchungsobjekt auch die Wermutpflanze heranzieht. Nach seiner Ansicht findet in der ersten Phase des Wachstums die Bildung der Terpenalkohole und derjenigen Umwandlungsprodukte, welche durch Wasserabspaltung entstehen, also sowohl der Ester, als auch der Terpene, statt. Alle diese Umwandlungen vollziehen sich in den chlorophyllhaltigen Teilen der Pflanze, in der Periode des lebhaften Wachstums und der lebhaften Assimilation. In dem zweiten Lebensabschnitt der Pflanze, in welchem die Atmungsenergie die Assimilation überwiegt, werden die primären Alkohole in Aldehyde, die sekundären in Ketone umgewandelt; demnach müßte während der lebhaften Entwicklung der grünen Pflanzenteile ständige Neubildung von Alkoholen und Estern stattfinden, dagegen dürften nur geringe Mengen Alkohol oxydiert werden. Als nun CHARABOT aus der Wermutpflanze im Maximum ihrer Vegetation, zu zwei verschiedenen Zeiten, in denen die Atmungsenergie die Assimilation noch nicht überwog, zwei Öle untersuchte, fand er für:

			Tanacetylalkohol			
	d_{24_0}	Estergehalt	gebunden	frei	total	Tanaceton
Nr. 1.	0,9307	9,7 %	7,6 %	9,0 %	16,6 %	43,1 %
Nr. 2.	0,9253	13,1 %	10,3 %	9,2 %	19,5 %	35,0 %

Man ersieht daraus, daß in der Periode der lebhaften Vegetation der Estergehalt beträchtlich zunimmt, daß sich andererseits der entstehende Tanacetylalkohol nur teilweise in Tanaceton umwandelt.

Zur Darstellung des Tanacetylalkohols ist zu bemerken, daß er, wie oben gesagt, durch Reduktion aus dem Tanaceton mit Natrium und Alkohol gewonnen werden kann. — Ferner ist zu erwähnen, daß HALLER und MARTINE (C. r. **140** [1905], 1298) nach der Methode von SABATIER und SENDERENS Tanaceton zu Tanacetylalkohol reduzierten, indem sie Tanaceton mit Wasserstoff bei höherer Temperatur über reduziertes Nickel leiteten bzw. zufließen ließen; sie erhielten einen Alkohol vom Sdp. 209—210°.

SEMMLER gewinnt den Tanacetylalkohol (B. **33**, 1459) aus dem Sabinol durch Reduktion mittels Natrium und Amylalkohol.

Zur Isolierung des Tanacetylalkohols aus ätherischen Ölen bzw. aus den Produkten der künstlichen Darstellung verfährt man am besten so, daß man zunächst fraktioniert destilliert nach ev. voraufgegangener Verseifung. Ist man von reinem Tanaceton ausgegangen, so erhält man auch bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ohne weiteres reinen Tanacetylalkohol. Will man diesen besonders reinigen, so muß man ihn in die Phtalestersäure überführen usw.

Nach der von SEMMLER für den Tanacetylalkohol vorgeschlagenen Formel gibt es eine ganze Anzahl physikalisch isomerer Alkohole.

Physik. Eig. des Tanacetylalkohols. WALLACH (A. **272** [1892], 109): für Tanacetylalkohol aus Thujon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol: Sdp. 210—212°, $d_{20} = 0,9265$.

SEMMLER (B. **25** [1892], 3344) durch Reduktion des reinen Tanacetons: $Sdp._{13} = 92,5°$, $d_{20} = 0,9249$, $n_D = 1,4635$, M. R. = 45,89, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 45,45.

Semmler (B. **33** [1900], 1461) für Tanacetylalkohol durch Reduktion von Sabinol gewonnen: Sdp. ca. 208°, $n_D = 1,464$, $d_{20} = 0,920$.

Tschugaeff (B. **33** [1900], 3118) durch Reduktion aus reinem Tanaceton mit Natrium und Alkohol: $d_{20/4} = 0,9210$, $[\alpha]_D = + 69,49$, $n_{D_{20}} = 1,46350$; M. R = 46,10, ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 45,40.

Charabot (A. ch. VII, **21** [1900], 267): optisches Drehungsvermögen = + 53°.

Kondakow (Chem. Ztg. **26** [1902], 721): $Sdp._{15} = 104^0$, $Sdp._9 = 95^0$, $d_{20} = 0,9282$, $n_D = 1,46455$, $[\alpha]_D = + 45,57^0$.

Kondakow und Skworzow (J. pr. II, **67** [1903], 574): $Sdp._{12}$ = 98,5 bis 101°, $d_{20/4} = 0,9220$, $n_D = 1,46405$, $[\alpha]_D = + 61^0 5'$.

Vgl. Brühl (B. **32** [1899], 1233).

Physiol. Eig. des Tanacetylalkohols. Der Tanacetylalkohol besitzt nicht mehr den eigentümlichen Geruch des Tanacetons, sondern er riecht milder, im Geruch dem Tetrahydrocarveol nahe kommend.

Chem. Eig. des Tanacetylalkohols. Gegen höhere Temperaturen zeigt sich der Tanacetylalkohol ziemlich beständig im Gegensatz zum Tanaceton, welches bei höheren Temperaturen den Dreiring aufspaltet und unter anderem in Carvotanaceton übergeht. — Im übrigen zeigt der Tanacetylalkohol alle Eigenschaften eines sekundären Alkohols, indem er sich zum Keton Tanaceton oxydieren, das OH durch Halogen substituieren läßt und mit wasserabspaltenden Mitteln in Terpene übergeht; gegen Zinkstaub in der Bombe ist er beständig und spaltet keinen Sauerstoff ab; mit organischen Säuren bzw. Anhydriden usw. bildet Tanacetylalkohol Ester.

Durch vollständige **Reduktion** des Tanacetylalkohols müßte man zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ kommen, wenn das eigentümliche bicyklische Ringsystem intakt bliebe; es ist möglich, daß im Salven dieser Kohlenwasserstoff vorliegt. — Indirekt versuchte Semmler (B. **36** [1903], 1037) aus dem Tanacetylchlorid durch Reduktion zu diesem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zu kommen; es resultierte eine Verbindung $C_{10}H_{18}$, der etwas $C_{10}H_{16}$ beigemengt war: Sdp. 164—166°, $d_{20} = 0,810$, $n_D = 1,451$. Nach dem Volumgewicht und nach dem Siedepunkt zu urteilen können wir uns mit diesen Verbindungen nicht mehr in der Tanacetonreihe befinden, sondern es müssen ihnen monocyklische Körper beigemengt sein.

Gegen Halogenwasserstoffsäure bzw. gegen PCl_5 tauscht der Tanacetylalkohol Hydroxyl gegen Halogen aus.

Tanacetylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. Semmler (B. **25** [1892], 3345) stellt das Chlorid dar aus Tanacetylalkohol in Petroläther und PCl_5: $Sdp._{10}$ = 72°; verhält sich gegen Anilin relativ beständig; beim Kochen damit wurde kein gut siedender Kohlenwasserstoff gewonnen. Die Ausbeute an Chlorid und seine Beständigkeit ändert sich, je nachdem man bei höherer oder niederer Temperatur PCl_5 einwirken läßt, und je nachdem man das $POCl_3$ mit Wasserdampf übertreibt oder im Vakuum absiedet. Es gelingt schwer, ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Kondakow (Chem. Ztg. **26** [1902], 721) beschäftigt sich ebenfalls mit dem Tanacetylchlorid. K. zerlegt das gebildete Chlorid in verschiedene

Fraktionen und bestimmt deren physikalische Daten sowie den Halogengehalt. Bei der Zerlegung des Tanacetylchlorids mit alkoholischer Kalilauge erhielt K. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, von denen er annimmt, daß sie Gemenge sind der bicyklischen einfach ungesättigten und der monocyklisch doppelt ungesättigten Terpene. Durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit Salzsäure gewann K. Dipentendichlorhydrat vom Smp. 50°. — K. nimmt demnach an, daß das Rohchlorid keine einheitliche Verbindung ist, sondern im wesentlichen ein Gemisch zweier Chloride, das zum größten Teil aus einem tertiären Chlorid besteht, darstellt; bei der Einwirkung feuchten Silberoxyds erhält er einen wahrscheinlich tertiären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, ferner, wie erwähnt, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali mindestens zwei Terpene, deren Eigenschaften einmal dem bicyklischen Tanaceten Tschugaeffs und dem Sabinen, alsdann dem monocyklischen Tanaceten Semmlers und dem Thujen Wallachs gleichen. — Auch auf das Tanacetylchlorid läßt K. Salzsäure einwirken; er gewinnt hierbei ebenfalls Dipentendichlorhydrat vom Smp. 50° usw. Schließlich versucht K. das Thujylchlorid durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Thujylalkohol zu gewinnen, aber er erhielt nur wenig durchsichtige Resultate.

Zu der Konstitution des Tanacetylchlorids ist zu bemerken, daß bei der Behandlung des Alkohols mit PCl_5 analoge Verhältnisse eintreten können wie beim Menthol bzw. Borneol und anderen sekundären Alkoholen. Namentlich dürfte die Ähnlichkeit mit dem Menthol sich insofern zeigen, als auch hier ein tertiäres Wasserstoffatom der CHOH-Gruppe benachbart steht. Wie beim Menthol zwei sekundäre Chloride entstehen, die verschieden leicht Chlorwasserstoff abspalten, so dürfte es auch beim Thujylalkohol der Fall sein. Eine Isomerisation der primär entstehenden Tanacetylchloride zu tertiärem Chlorid dürfte erst bei höherer Temperatur und bei längerer Einwirkung eintreten. Schließlich müssen wir im Auge behalten, daß die anwesende Salzsäure den Dreiring aufspalten kann, daß mithin im Reaktionsprodukt monocyklische, ungesättigte Chloride enthalten sein können. Kurzum, das Roh-Tanacetylchlorid dürfte ein Gemisch von isomeren Verbindungen sein, die man bisher nicht hat trennen können. Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß bei der Einwirkung halogenwasserstoffabspaltender Mittel verschiedene Tanacetene erhalten werden. die teils noch vom Tanacetontypus, teils vom Isothujontypus, teils vom Terpineoltypus derivieren müssen.

Tanacetylbromid $C_{10}H_{17}Br$. Kondakow (Chem. Ztg. **26** [1902], 723) läßt entweder bei $-20°$ gesättigte Bromwasserstoffsäure oder mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig auf Thujylalkohol einwirken. Das Roh-Tanacetylbromid wurde in drei Fraktionen zerlegt: 1. $Sdp._{11} = 100-110°$ (sehr wenig), 2. $110-117°$ (der größte Teil), 3. $117-125°$ (sehr wenig), 4. ein harzartiger Rückstand. Die zweite Fraktion zeigte: $d_{20} = 1{,}007$, $[\alpha]_D = +23° 5'$; beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wurde daraus sehr wenig Kohlenwasserstoff, dafür ein Körper von bitterem, pfefferminzartigem Geschmack erhalten, ein Menthenol $C_{10}H_{18}O$: Sdp. $218-225°$,

Sdp.$_8$ = 96—100°, d_{20} = 0,9174, n_D = 1,47936, $[\alpha]_D$ = +13° 22′, M. R. = 47,32, ber. für $C_{10}H_{17}OH$⌈ = 47,16. — Nach diesen Daten würde ein dem Tanacetylalkohol isomerer, aber monocyklischer, einfach ungesättigter Alkohol vorliegen, der ev. in die Isothujon- oder in die Terpineolreihe gehört.

Läßt man wasseranlagernde bzw. -abspaltende Reagentien auf Tanacetylalkohol einwirken, so ist man bisher nicht zu Glykolen $C_{10}H_{20}O_2$ gelangt, sondern es tritt sofort Wasserabspaltung ein und man erhält Terpene. Die Wasserabspaltung kann in sehr verschiedenem Sinne vor sich gehen, auch kann der Dreiring usw. gesprengt werden, so daß wir entweder zur Isothujon- oder Terpineolreihe kommen, genau so wie bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren. Da auf diese Weise kein einheitliches Produkt erhalten werden kann, so sollen diese Terpene unter dem Thujylxanthogenat beschrieben werden.

Durch Oxydationsmittel wird der Tanacetylalkohol zunächst zu Tanaceton oxydiert, alsdann zu den Abbauprodukten dieses letzteren Moleküls. Bereits SEMMLER stellte fest, daß, wenn man vom Tanaceton ausgeht und durch Reduktion Tanacetylalkohol gewinnt, man durch Oxydation nicht zu demselben Tanaceton zurückkommt, sondern daß man zu einem physikalisch isomeren Tanaceton gelangt (vgl. Bestandteil „Tanaceton" über weitere Eigenschaften des letzteren).

Der Tanacetylalkohol reagiert mit organischen und anorganischen Säuren bzw. deren Derivaten unter Bildung von Estern; auch Äther lassen sich gewinnen.

Tanacetylmethyläther $C_{10}H_{17}OCH_3$. Diesen Äther erwähnt TSCHUGAEFF (B. **33** [1900], 3122): $d_{20^\circ/4}$ = 0,8771, n_D = 1,44541, M. R. = 50,94, ber. für $C_{11}H_{20}O$ = 50,21; wir nehmen ein Plus von 0,73 wahr, wie auch bei anderen Thujonderivaten, worauf SEMMLER zuerst hinwies. Mol.-Vol. gef. 191,5, ber. für M_T = 202,1; auch in bezug auf diese Differenz nimmt der Methyläther eine Sonderstellung als Tanacetonderivat anderen Molekülen gegenüber ein (vgl. TSCHUGAEFF).

Ester des Tanacetylalkohols. Obgleich der Tanacetylalkohol ein sekundärer Alkohol ist, so können seine Ester doch nicht glatt, wie beim Menthol, durch Erhitzen des Alkohols mit den Anhydriden usw. von Säuren gewonnen werden, sondern es treten beim Tanacetylalkohol Nebenreaktionen auf, insofern, als durch die sauren Agentien Ringspaltungen eintreten, außerdem leicht Wasserabspaltung zu konstatieren ist; aus diesem Grunde sind die Ester des Tanacetylalkohols wenig studiert worden.

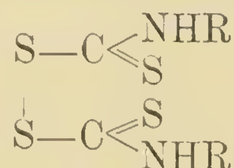
Das Tanacetylacetat $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$ kommt in der Natur vor im Wermutöl (vgl. SCH. **1897**, I, 51 und CHARABOT, C. **1900**, I, 728 und 1025); vgl. auch Bestandteil „Tanacetylacetat".

Tanacetylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. TSCHUGAEFF (B. **33** [1900], 3120) stellte diesen Ester dar, indem er 50 g Tanacetylalkohol mit 100—150 g Toluol oder Xylol verdünnte und die Lösung während 20 Stunden mit 8 g Natrium auf dem Sandbade zum Sieden erhitzte; die abgegossene Lösung ward alsdann mit Schwefelkohlenstoff

und Jodmethyl behandelt und der entstandene Ester durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der zurückbleibende Ester konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Durch trockne Destillation des Esters gewinnt TSCHUGAEFF, wie nachher gezeigt werden wird, Terpene; vgl. auch TSCH. (B. **37**, 1481).

Im Anschluß an diese Ester möge Erwähnung finden das

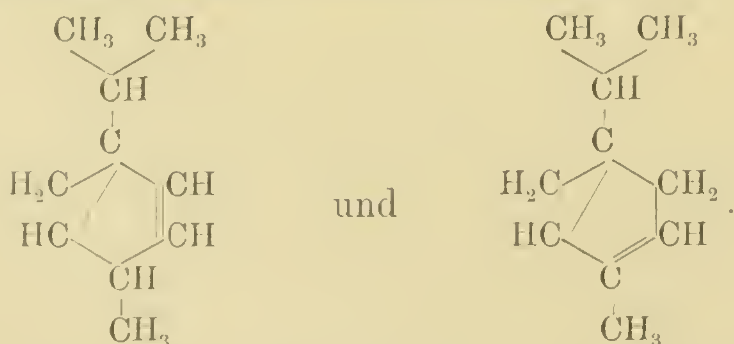
Tanacetylsenföl $CSNC_{10}H_{17}$. v. BRAUN und RUMPF (B. **35** [1902], 830) kondensierten Amine der Terpenreihe mit Schwefelkohlenstoff und erhielten dithiokarbaminsaure Salze, aus denen durch Oxydation (mit Jod oder H_2O_2) Thiuramdisulfide von der allgemeinen Formel



gebildet werden. Löst man diese Disulfide in alkoholischem Kali, so entstehen bei der Oxydation mit Jod die zugehörigen Senföle S : C : N · R, welche mit den Ausgangsbasen dialkylierte Sulfoharnstoffe bilden; diese wurden auch durch schwaches Erhitzen der Thiurandisulfide dargestellt. Phenylierte Sulfoharnstoffe ergaben sich bei der Vereinigung der Senföle mit Anilin, die wiederum mit den aus Phenylsenföl und Terpenbasen erhaltenen identisch waren. Tanacetylsenföl siedet unter 14 mm Druck bei 126—128°. Der Tanacetylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{24}N_2S$ schmilzt bei 107—108°; der Ditanacetylthioharnstoff konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden.

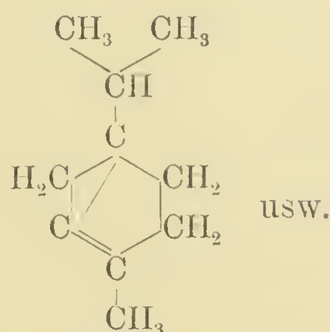
Tanacetolessigsäure $C_{10}H_{16}<^{OH}_{CH_2COOH}$. WALLACH (A. **314**, 166) kondensierte Tanaceton mit Bromessigester und Zink. Der rohe Tanacetolessigester siedete unter 14 mm Druck bei 154—164°; beim Verseifen mit Natriumäthylat wurde das Natriumsalz der Tanacetylessigsäure erhalten. Die Säure selbst schmilzt bei 90—91°.

Terpene aus dem Tanacetylalkohol usw. Spalten wir aus dem Tanacetylalkohol bzw. aus dem Tanacetylchlorid, Tanacetylxanthogenat oder Tanacetylxanthogensäuremethylester Wasser usw. ab, so kommen wir zu Terpenen $C_{10}H_{16}$; letztere sind, wie bereits erwähnt, nicht einheitlich. Aus dem Tanacetylalkohol können ohne Änderung des Trioceansystems folgende beiden Terpene entstehen:

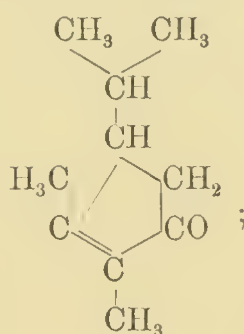


Denken wir uns die doppelte Bindung in die Seitenkette verlegt, so resultiert das semicyklische Sabinen. Nehmen wir schließlich mit KONDAKOW

an, daß bei der Halogenisierung z. B. tertiäres Chlorid entsteht, so könnte sich auch noch folgendes Tanaceten bilden:



Wird jedoch der Dreiring gesprengt, so kommen wir zu einem Derivat des Isothujons, für das SEMMLER folgende Konstitution ermittelt hat:



von diesem Typus lassen sich natürlich die verschiedensten monocyklisch einfach ungesättigten Isothujene ableiten.

Schließlich sei bemerkt, daß, wenn die Sprengung des Dreirings im anderen Sinne statthat, wir zum monocyklischen Sechsring, also zum Terpineoltypus, Limonen, Terpinolen, Terpinen usw. kommen können, die ebenfalls monocyklisch, aber doppelt ungesättigt sind.

Terpene der Isothujen- bzw. der Limonenreihe.

Die Versuche von WALLACH und SEMMLER, vom Tanacetylalkohol bzw. vom Tanacetylamin aus zu einem Terpen zu gelangen, dürften nur zu Terpenen der Isothujonreihe bzw. der Limonenreihe geführt haben.

WALLACH (A. **272**, 110) stellt das Tanacetylamin durch Reduktion des Oxims dar und gewinnt durch trockne Destillation des salzsauren Salzes des Amins ein

Terpen $C_{10}H_{16}$: Sdp. 172—175°, $d_{20} = 0{,}840$, $n_D = 1{,}4761$. — Kocht man nach WALLACH (A. **286**, 109) Thujylalkohol mit verdünnten Säuren, so entstehen hierbei Kohlenwasserstoffe, welche Terpene gewesen sein dürften.

WALLACH stellt (A. **286**, 99) das Isothujonoxim dar, Smp. 119—120°, welches obigen Fünfring besitzt; durch Reduktion gewinnt er hieraus das Isothujylamin, durch Destillation des salzsauren Salzes ein

Isothujen $C_{10}H_{16}$, Sdp. 170—172°, $d_{22} = 0{,}836$, $n_D = 1{,}47145$; es gibt in Eisessiglösung mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt intensive

Rotfärbung. W. läßt es unentschieden, ob die aus dem Tanacetylamin und Isothujylamin gewonnenen beiden Terpene identisch sind oder nicht.

SEMMLER (B. **25**, 3345) gewinnt durch trockne Destillation des Chlorhydrats des Tanacetylamins ein

Terpen $C_{10}H_{16}$: $Sdp._{14} = 60-63^{0}$, $d_{20} = 0{,}8408$, $n_D = 1{,}476$.

Zu diesen sämtlichen Terpenen, aus den Aminen durch Destillation der salzsauren Salze gewonnen, ist zu bemerken, daß sie zweifellos nicht mehr das bicyklische Trioceansystem enthalten, sondern daß sie doppelt ungesättigte Isothujene sind, deren Konstitution noch festgestellt werden muß; ev. sind ihnen auch monocyklische, doppelt ungesättigte Terpene der Limonenreihe beigemengt.

Terpene der bicyklischen Tanacetonreihe.

TSCHUGAEFF (B. **33** [1900], 3118) stellt den Tanacetylxanthogensäuremethylester her und unterwirft ihn der trocknen Destillation; er erhält dabei ein Roh-Tanaceten, hauptsächlich vom Sdp. 152—152,5°, $d_{20/4} = 0{,}8275$, $n_D = 1{,}45042$, M. R. = 44,21, während $C_{10}H_{16}|^{=}$ = 43,54 verlangt. Es riecht nach Thuja und Tannen, dreht schwach links, liefert keine kristallinischen Derivate, färbt sich, in Essigsäureanhydrid gelöst, mit konz. Schwefelsäure intensiv rot, ähnlich auch mit Trichloressigsäure und verharzt leicht; schüttelt man 1—2 ccm Tanaceten mit einer heißen Quecksilberacetatlösung, so bildet sich in wenigen Minuten eine schöne, perlmutterglänzende, kristallinische Substanz usw.

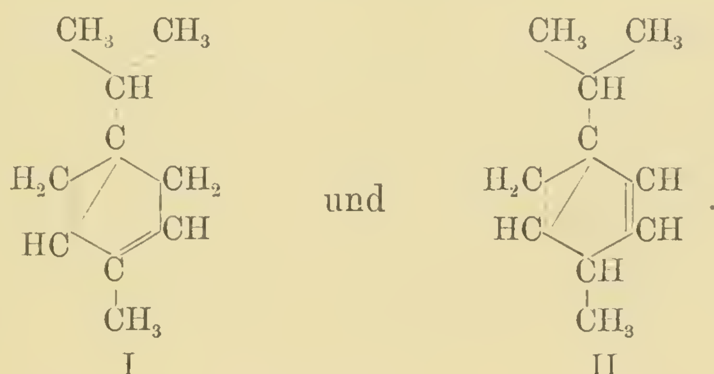
In der nächsten Abhandlung (B. **34** [1901], 2276) versucht TSCHUGAEFF vom Tanacetylamin ausgehend dasselbe Tanaceten zu gewinnen, indem er zunächst die Base erschöpfend methyliert und schließlich das Trimethyltanacetylammoniumhydroxyd gewinnt. Durch trockne Destillation des letzteren erhält er ein Tanaceten, das im Vergleich mit dem nach der Xanthogenatmethode gewonnenen Tanaceten folgende Eigenschaften zeigt:

	Sdp.	$d_{20/4}$	$n_{D_{20}}$	M. R.	$[\alpha]_D$
Tanaceten aus Tanacetylamin:	151—153°	0,8263	1,45022	44,25	—8,23°
Tanaceten nach der Xanthogenatmeth.:	151—152,5°	0,8275	1,45042	44,21	—4,23°

TSCH. stellt fest, daß bei der Darstellung des Tanacetens nach der Xanthogenatmethode verschieden drehende Kohlenwasserstoffe gewonnen werden, und zwar ein linksdrehendes α-Tanaceten und ein rechtsdrehendes (aus dem schwer zersetzlichen Anteil des Tanacetylxanthogenats) β-Tanaceten; er ist der Meinung, daß diese Verschiedenheit darauf beruht, daß bei der Reduktion des Tanacetons zwei strukturisomere Tanacetylalkohole entstehen, welche auch verschiedene Tanacetene liefern können.

In der dritten Abhandlung (B. **37** [1904], 1481 und „Untersuchungen in der Terpen- und Kampferreihe", Moskau **1903**) gewinnt TSCH. nunmehr β-Tanaceten in reinerem Zustande, indem er eine größere Menge von rohem Tanacetylxanthogensäureester bis auf einen kleinen (etwa $^{1}/_{10}$ des ursprünglichen Quantums betragenden) Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen

zersetzt. Der im Destillationskolben zurückbleibende Ester wurde mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand in Äther aufgenommen usw., der nach Abdunsten des Äthers nunmehr zurückbleibende Tanacetylxanthogensäureester zersetzte sich beim Erwärmen auf 210—230°. Dieses Tanaceten zeigte: Sdp. 150—151°, $[\alpha]_D = + 77,43°$, $d_{20/4} = 0,8248$, $n_{D_{22}} = 1,44842$. Das durch vorsichtiges Erhitzen des Tanacetylxanthogenats gewonnene α-Tanaceten zeigte: Sdp. 152—152,5°, $d_{20/4} = 0,8275$, $n_{D_{20}} = 1,45042$. Tsch. führt diese Bildung zweier Tanacetene, wie bereits erwähnt, auf die Entstehung zweier strukturisomerer Tanacetylalkohole zurück, auf deren Existenz von Semmler (B. **34** [1901], 708) schon hingewiesen worden war (vgl. oben Tanacetylalkohole). Durch Behandlung des α-Tanacetens mit Eisessigbromwasserstoffsäure erhielt Tsch. in ziemlich guter Ausbeute Limonendibromhydrat vom Smp. 58—59°, dagegen konnte aus dem β-Tanaceten diese Verbindung nicht gewonnen werden. Auf Grund dieses Verhaltens zieht Tsch. folgende Formeln für die beiden Tanacetene in Betracht:



Parallel mit diesen Untersuchungen Tschugaeffs gehen die Arbeiten Kondakows. Zuerst (Chem. Ztg. **26** [1902], 720) geht Kondakow von dem Tanacetylchlorid aus und läßt salzsäureabspaltende Mittel darauf einwirken; er gewinnt ein Gemenge von Terpenen, welche „aus einem Gemisch der Thujene — der bicyklischen mit einer Doppel- und Diagonalbindung (Thujen von Tschugaeff und Sabinen von Semmler) — und der monocyklischen Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen (Tanaceten nach Semmler und Thujen nach Wallach) bestehen". Durch Behandlung der Terpene mit Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure gelangt K. zu den Limonendihalogenhydraten. K. stellt alsdann Tanaceten nach Tschugaeff dar und beobachtet dafür: Sdp. 151—152°, $d_{20/20} = 0,8262$, $n_D = 1,44909$, M.R. $= 44,16$, $[\alpha]_D = + 35° 54'$. Der verwendete Thujylalkohol zeigte $[\alpha]_D = + 60° 59'$; durch Addition von 2 HCl entstand aus ihm das Dichlorhydrat vom Smp. 50°, $\text{Sdp.}_{10} = 118—120°$.

In der zweiten Abhandlung (J. pr. II, **67** [1903], 574) betonen Kondakow und Skworzow, daß das nach der Xanthogenatmethode dargestellte Tanaceten nicht einheitlich sei, da man immer eine höher und eine niedriger siedende Fraktion erhalte. Bei der Nachprüfung zeigte sich, daß Rohthujen, nach der Xanthogenatmethode erhalten, in großen Intervallen von 149—169° siedete: A. von 149—151,5°, B. von 151,5—156°, C. von 156—169°; die Eigenschaften dieser Fraktionen waren folgende:

	A	B	C
$d_{19^\circ_4}$	0,8245	0,8249	0,8259
n_D	1,44889	1,44999	1,45189
$[\alpha]_D$	$+35^\circ 56'$	$+20^\circ 40'$	$+4^\circ 3'$

K. und Sk. konnten die einzelnen Fraktionen abermals zerlegen, aber immer wurden rechtsdrehende Tanacetene erhalten; allerdings ging Tschugaeff von einem Tanacetylalkohol aus, der $[\alpha]_D = + 19^\circ 19'$ zeigte, während im vorliegenden Falle ein solcher mit $[\alpha]_D = + 60^\circ 59'$ Verwendung fand.

In der dritten Abhandlung kommen K. und Sk. (J. pr. II, **69**, 176) zunächst darauf zurück, daß die Tanacetylchloride Gemenge von tertiären und sekundären Chloriden sind, von denen die tertiären leicht Salzsäure abspalten, die sekundären dagegen schwer. Der Kohlenwasserstoff, welcher aus den Tanacetylchloriden gewonnen wurde, welche leicht Halogenwasserstoff abspalten, habe sich als ein Gemenge zweier in ihren Eigenschaften scharf voneinander unterscheidbarer Isomeren erwiesen, von denen das niedrig siedende sich als identisch mit einem Teil des Kohlenwasserstoffs, der nach der Xanthogenatmethode gewonnen werde, erweise. K. und Sk. äußern alsdann die Ansicht, daß das bicyklische Tanaceten nach der Xanthogenatmethode aus einem niedriger siedenden und spezifisch leichteren Tanaceten besteht, welches rechtsdrehend ist, dem sie die Konstitution des oben unter II angeführten Tanacetens geben, während sie dem zweiten Tanaceten die Konstitutionsformel I zuschreiben. K. und Sk. stellten alsdann durch Oxydationsversuche mit $KMnO_4$ fest, daß das niedriger siedende Isomere sich schwerer oxydiert als das höher siedende; es blieb schließlich ein Tanaceten mit starker Rechtsdrehung übrig. Unter den sauren Oxydationsprodukten der beiden Tanacetene wurden die Homotanacetondicarbonsäure vom Smp. 146—147°, ferner die α-Tanacetondicarbonsäure vom Smp. 141°, sowie die β-Tanacetondicarbonsäure vom Smp. 116—117° erhalten. K. und Sk. schließen daraus, daß die Homotanacetondicarbonsäure durch Oxydation des niedriger siedenden Tanacetens von der Konstitution II entstehe, dagegen die α-Tanacetondicarbonsäure aus dem Tanaceten der Konstitution I. —

Um diese verwickelten Verhältnisse verstehen und um die Konstitution der nach den angegebenen Methoden gewonnenen bicyklischen Tanacetene erkennen zu können, sei folgendes hervorgehoben. Tschugaeff benutzt zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe die Xanthogenatmethode, Kondakow und Skworzow bedienen sich sowohl der Xanthogenatmethode, als auch der Tanacetylchloride. Zweifellos sind letztere nicht einheitlicher Natur, wie K. und Sk. selbst betonen, sondern sie bestehen aus tertiären und sekundären Chloriden; es ist ungewiß, ob das Tanacetylxanthogenat ein einheitlicher Körper ist. Allerdings wird kaum anzunehmen sein, daß das Xanthogenat zum Teil tertiäre Natur besitzt, wohl aber wird nicht von der Hand zu weisen sein, daß es auch aus den beiden sekundären strukturisomeren Xanthogenaten besteht, in denen die Xanthogensäurereste zum benachbarten H bzw. zu der CH_3-Gruppe in cis-trans-Stellung stehen können.

Aus dem Tanacetylchlorid von K. und Sk. können, da es tertiär und sekundär ist, und unter dem sekundären sich ebenfalls die beiden möglichen cis- und trans-Isomeren befinden werden, theoretisch noch weitere bicyklische Tanacetene entstehen als nach der Xanthogenatmethode, wie ja leicht aus den Formeln zu erkennen ist; dagegen haben wir aus den beiden sekundären Xanthogenaten bzw. Chloriden zunächst nur zwei bicyklische Tanacetene zu erwarten, die oben als I und II bezeichnet wurden, und die Tschugaeff als α- und β-Tanaceten bezeichnet. Von diesen beiden Tanacetenen wird natürlich das α-Tanaceten mit der tertiär-sekundären Doppelbindung leicht ein Dihalogenhydrat des Limonens, so das Dichlorhydrat vom Smp. 50°, bilden, während das β-Tanaceten mit der sekundär-sekundären Doppelbindung nicht befähigt ist, derartige Dihalogenhydrate zu bilden. Analog verhält es sich natürlich mit den Tanacetylchloriden; das tertiäre Chlorid wird leicht ein Dihalogenhydrat geben, während die sekundären Chloride erst zu den tertiären isomerisiert werden müssen. —

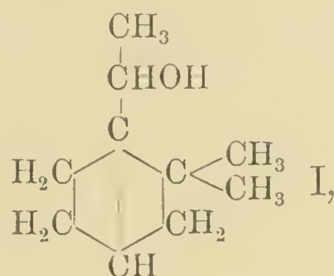
Wir müssen demnach bei der Bildung der Terpene aus Tanacetonderivaten scharf auseinanderhalten 1. die Terpene, bei denen der Tanacetonring intakt bleibt, das sind die eigentlichen Tanacetene; 2. Terpene, bei denen der Tanacetonring nicht intakt bleibt, sondern der Dreiring gesprengt wird unter Bildung eines Fünfrings, wobei die Isothujene entstehen; und 3. solche, bei denen der Tanacetonring nicht intakt bleibt, sondern ebenfalls der Dreiring gesprengt wird, aber unter Bildung eines Sechsrings, wobei Limonen, Terpinen usw. gebildet werden.

Identifizierung des Tanacetylalkohols. Der Tanacetylalkohol ist nach ev. vorgenommener Verseifung des zu untersuchenden ätherischen Öles in den um 210° siedenden Fraktionen zu erwarten. Wir sind nach Vornahme der Bestimmung der physikalischen Daten wegen der weiteren Identifizierung des Alkohols angewiesen auf seine Überführung in Tanaceton durch Oxydation mit Chromsäure, welches seinerseits durch das bei 54° schmelzende Oxim identifiziert werden kann. Auch kann Tanacetylalkohol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat charakterisiert werden, indem er hierbei hauptsächlich in die bei 142° schmelzende α-Tanacetondicarbonsäure übergeht; daneben dürfte nur wenig der bei 140° schmelzenden Homotanacetondicarbonsäure entstehen.

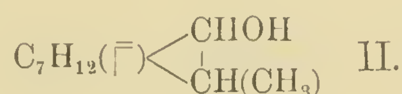
Konstitution des Tanacetylalkohols. Die Konstitution des Tanacetylalkohols hängt eng zusammen mit jener des Tanacetons; zweifellos ist der Tanacetylalkohol der zu diesem Keton chemisch gehörige sekundäre Alkohol; eine chemische Umlagerung findet bei der Reduktion nicht statt. Jedoch ist zu erwähnen, daß man bei der Oxydation des Tanacetylalkohols wohl rückwärts zu einem Tanaceton kommt, welches chemisch identisch ist mit dem ursprünglichen Ausgangsmaterial, das sich aber physikalisch von diesem dadurch unterscheidet, daß es schwächer rechts dreht. Im übrigen muß auf die Konstitutionserörterung beim Tanaceton verwiesen werden, um Wiederholungen zu vermeiden. Hier sei noch folgendes bemerkt.

Das Tanaceton wurde von Wallach (A. **272**, 109) als ungesättigte Verbindung aufgefaßt. Semmler (B. **25** [1892], 3344) betonte zuerst die

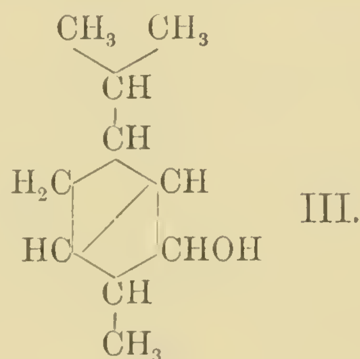
gesättigte Natur des Tanacetons und Tanacetylalkohols, an der man noch heute festhält. Wegen des Verhaltens gegen alkalische Bromlösung glaubte SEMMLER das Tanaceton als Methylketon auffassen zu müssen und erteilte dem Tanacetylalkohol folgende Formel:



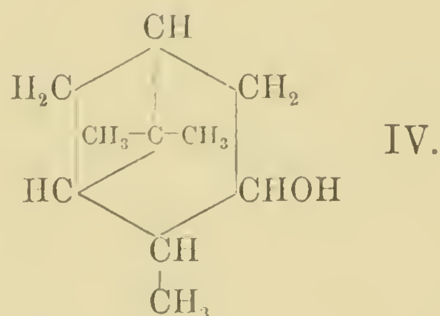
während WALLACH die Formel auflöste in



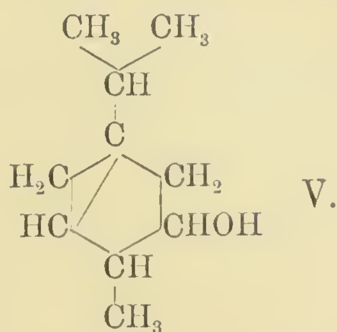
Im Jahre 1894 (B. **27**, 895) konnte SEMMLER die Beziehungen des Tanacetons zur Carvonreihe darlegen; es gelang ihm durch Erhitzen des Tanacetons in der Bombe Carvotanaceton darzustellen, weshalb er dem Tanaceton bzw. dem Tanacetylalkohol folgende Konstitution erteilte:



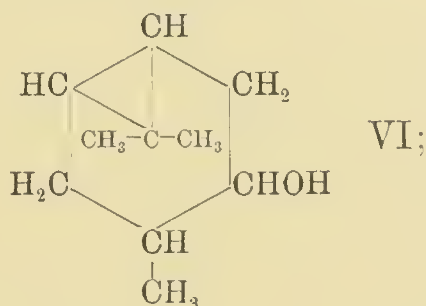
WAGNER und ERTSCHIKOWSKY (B. **29**, 885) glaubten, daß das Tanaceton und seine Abkömmlinge mit dem Pinen Ähnlichkeit aufweisen und schrieben dem Tanacetylalkohol folgende Formel zu:



Die Überführung des Tanacetons in Isothujon, welche von WALLACH ausgeführt wurde, veranlaßte SEMMLER, nachdem er schon im Jahre 1900 (B. **33**, 275) für das Isothujon die heute allgemein angenommene Formel mit einem ungesättigten Fünfring aufgestellt hatte, für den Tanacetylalkohol eine Dreiringformel anzunehmen und zwar folgende:



Kondakow (Chem. Ztg. **26**, 720) glaubt, daß dem Tanaceton und seinen Abkömmlingen wohl ein Dreiring zukomme, daß aber folgende Formel den Tatsachen besser entspreche:



dadurch würde der Tanacetylalkohol nicht der Abkömmling eines Bicyklohexans, sondern eines Bicykloheptans sein und in nahe Beziehung zum Caron gebracht werden, von dem sich das Tanaceton bzw. der Tanacetylalkohol dann nur durch die Stellung der Keto- bzw. Alkoholgruppe unterschieden.

Legen wir uns die Frage vor, welche von diesen Formeln dem Tanacetylalkohol zukommt, bzw. welche Anforderungen wir an die richtige Formel stellen müssen, so ist zu bemerken, daß folgenden Punkten genügt werden muß: 1. Der Tanacetylalkohol ist eine gesättigte Verbindung; 2. die Alkoholgruppe, bzw. Ketogruppe im Tanaceton, muß benachbart stehen, einmal einer $CH-CH_3$-Gruppe, sodann einer CH_2-Gruppe, weil durch Oxydation eine Methylketosäure entsteht und das Tanaceton eine Oxymethylen- bzw. Benzylidenverbindung gibt; 3. das Molekül muß mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten; 4. der Übergang der α-Ketotanacetoncarbonsäure in die β-Tanacetoncarbonsäure, deren Natur als α,β-ungesättigte Säure feststeht, muß sich leicht aus der Tanacetylalkoholformel erklären lassen; 5. müssen die physikalischen Daten, namentlich das Volumgewicht mit der Formel in Einklang zu bringen sein.

Vergleichen wir obige Formeln, so erkennen wir, daß Formel I zu verlassen ist, weil sie ungesättigt ist, Formel II, weil sie kein Ringketon darstellt, Formel III, weil sie keine Methylengruppe benachbart der CHOH-Gruppe enthält, Formel IV, weil das Tanaceton danach identisch sein müßte mit dem Pinokampfon, was aber nicht der Fall ist; somit bleiben nur die Formeln V und VI übrig. Gegen die von Semmler aufgestellte Formel V hat Kondakow eingewendet, daß sie nicht leicht den Übergang in Limonendihalogenhydrat zulasse. Zweifellos muß zugestanden werden, daß primär ein Halogendichlorhydrat entstehen müßte, welches nicht

identisch mit dem Limonenchlorhydrat wäre, daß ferner auch Terpinen, wenn es die Konstitution eines $\Delta^{1,4}$-p-Menthadiëns hätte, Limonendichlorhydrat liefern müßte, was aber bisher nicht sicher festgestellt ist. Jedoch ist hiergegen zu bemerken, daß ein primär entstehendes Dichlorhydrat, welches die beiden Chloratome an tertiärer Stelle im Ringe enthält, außerordentlich leicht Salzsäure nach dem tertiären dimethylierten Kohlenstoffatom hin abspalten wird, so daß durch nunmehrige abermalige Anlagerung von HCl sehr leicht Limonendichlorhydrat entstehen kann. Die Bildung des Limonendichlorhydrats aus Tanacetylalkohol und seinen Derivaten läßt sich demnach sehr gut erklären und spricht nicht gegen Formel V.

Dagegen läßt sich gegen Formel VI von Kondakow folgendes einwenden. Der Übergang der α-Ketotanacetoncarbonsäure in die ungesättigte β-Säure läßt sich durch bloßes Erhitzen nicht erklären, da eine Wanderung der doppelten Bindung, die eintreten müßte, durch bloßes gelindes Erhitzen bisher nicht beobachtet worden ist; das gleiche gilt für den Übergang des Tanacetons in Carvotanaceton. Außerdem sprechen die physikalischen Daten gegen die Kondakowsche Auffassung, namentlich das Volumgewicht. Das Tanaceton müßte als Bicykloheptan-Derivat ein analoges Volumgewicht haben wie Caron, Kampfer oder Fenchon; es zeichnen sich aber das Tanaceton und seine Derivate im Volumgewicht durch eine große Differenz gegen alle die anderen Körper aus. Schließlich sei die Aboxydation erwähnt, welche von Semmler bei der Tanacetondicarbonsäure und der Homotanacetondicarbonsäure vorgenommen wurde; hierbei konnte keine Spur von Caronsäure beobachtet werden, sondern es wurde eine in der Isopropylgruppe oxydierte Laktonsäure gewonnen. — Ferner müssen wir im Auge behalten, daß die Bildung des Isothujons aus dem Tanaceton eine dem Tanaceton eigentümliche ist; während aus dem Dihydrocarvon, aus den Derivaten des Terpineols, kurzum, aus allen Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ und deren Derivaten, die bei der Invertierung überhaupt ein Keton $C_{10}H_{16}O$ liefern können, ausnahmslos Carvenon entsteht, liefert das Keton Tanaceton das Isothujon, welches einen Fünfring enthält. Dies kann nur darin seinen Grund haben, daß bereits im Tanaceton ein Fünfring vorhanden ist, mit welchem ein Dreiring verbunden ist, der bei der Invertierung aufgehen muß. Dies ist aber nur dann möglich, wenn wir die von Semmler vorgeschlagene Formel annehmen. Weiteres über die Konstitutionsfrage vgl. beim Tanaceton.

Zur **Geschichte** des Tanacetylalkohols ist kurz hinzuzufügen, daß das Tanaceton selbst seit langer Zeit bekannt ist; es wurde zuerst von Bruylants (B. **11** [1878], 449) mit Bisulfit aus dem Rainfarnöl abgeschieden. Dieser Forscher sah jedoch in diesem Körper einen doppelt ungesättigten Aldehyd, also ein aliphatisches Molekül.

Auch auf das Vorkommen einer charakteristischen Verbindung im Thuja-, Salbei-, Absinth-usw.-öl wurde man früh aufmerksam (vgl. Tanaceton), aber man erkannte nicht die Identität der in Frage kommenden Verbindungen. Semmler (B. **25** [1892], 3350) zeigte alsdann, daß im Rainfarn-, Absinth-, Salbei- und Thujaöl chemisch identische Ketone

Limonendichlorhydrat

α-Tanacetonketocarbonsäure

α-Tanaceton

tertiäres Chlorid

tertiärer Tanacetylalkohol

Sabinol

Tanacetylalkohol
(Ester)

sekundäre Chloride
bzw. Xanthogenate bzw. Amine

β-Tanaceten

Homotanaceton-
dicarbonsäure

Limonen usw.

ein Isothujen

Tanaceton

Tanacetylessigsäure

vorkommen, die sich aber durch physikalische Isomerie, verschiedene Polarisation usw. auszeichnen. Die geschichtliche Entwicklung der Konstitutionsaufklärung wurde bereits ausführlich gegeben. Zum Vorkommen ist zu erwähnen, daß der Tanacetylalkohol im Jahre 1897 von SCH. u. Co. im Wermutöl sowohl frei, als auch verestert nachgewiesen wurde. Auch die physikalischen und chemischen Untersuchungen fallen vollständig in die Zeit der letzten 15 Jahre. Neue Untersuchungen müssen Derivate darstellen, um an ihnen die aufgestellte Formel weiterhin zu beweisen. Die eigentümliche bicyklische Struktur des Tanacetylalkohols ist imstande, uns wichtige Aufschlüsse über den Verlauf einschlägiger chemischer Reaktionen zu geben.

Vgl. Tabelle „Tanacetylalkohol“ S. 147.

261. Ysopol $C_{10}H_{18}O$.

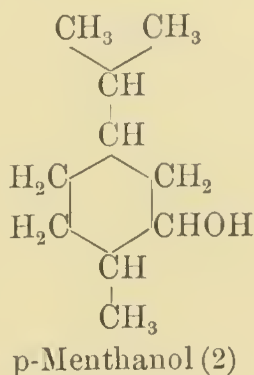
Vorkommen, Isolierung usw. Das Ysopol wird von der Labiate *Hyssopus officinalis* L. geliefert; dieses Öl ist eins der seit langer Zeit bekannten Öle und wird bereits in der Arzneitaxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574 erwähnt. Der Geruch des Öles erinnert an den des Rainfarns. G. und H., S. 808 sagen: „Die bei einem Öle nach der Acetylierung gefundene Verseifungszahl betrug 45, vorher war die V. Z. 1,4 gefunden worden. Das Öl beginnt bei etwa 170° zu sieden; bis 175° geht nur sehr wenig über, die Hauptmenge destilliert zwischen 200 und 218° und riecht stark nach Thujon oder Thujylalkohol.“ GENVRESSE und VERRIER (Bl. III, **27**, 839) berichten ebenfalls über die Bestandteile des Ysopols. Sie konstatierten darin Cineol vom Sdp. 175° (Kristalle mit Bromwasserstoff); ferner fanden sie einen tertiären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Sdp.$_{740}$ = 210—213°, der mit keinem bekannten Alkohol identisch sei. Ohne jede weitere Angabe läßt sich schwer sagen, ob hier überhaupt ein cyklischer Alkohol vorliegt: wegen der Ähnlichkeit im Geruch ist nicht ausgeschlossen, daß, wenn letzterer nicht von gleichzeitig anwesendem Tanaceton oder Tanacetylalkohol herrührt, ev. ein in diese Reihe gehöriger tertiärer Alkohol vorliegen kann.

Mit dem Borneol und Tanacetylalkohol haben wir alle gesättigten bicyklischen Alkohole besprochen, welche die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O$ haben und sicher in der Natur vorkommen. Es gibt jedoch noch Alkohole $C_{10}H_{18}O$, die sich als Bestandteile in ätherischen Ölen finden, bzw. sich aus solchen darstellen lassen, die monocyklisch sind, und eine doppelte Bindung aufweisen.

β) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

Es hat sich auch bei diesen Alkoholen herausgestellt, daß als Bestandteile ätherischer Öle nur Derivate des p-Cymols vorkommen, und zwar

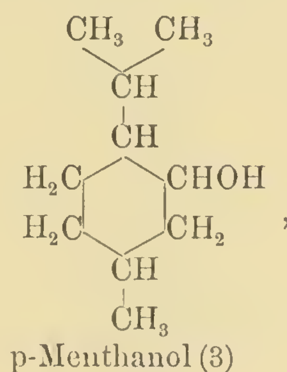
solche des Tetrahydrocymols, welche wir analog der Genfer Nomenklatur als p-Menthenole bezeichnet haben. Je nach der Lage der doppelten Bindung und je nach der Stellung des Hydroxyls können wir theoretisch eine große Anzahl von p-Menthenolen erwarten. Bei der Besprechung der p-Menthanole sahen wir, daß es theoretisch zwei primäre, zwei sekundäre und zwei tertiäre p-Menthanole gibt; von diesen Menthanolen leiten sich die zugehörigen Menthenole ab. Vorweg ist zu erwähnen, daß primäre Menthenole ebensowenig bisher dargestellt worden sind wie Menthanole, so daß sie hier bei der Besprechung ausscheiden. Von den sekundären Menthenolen ist zu erwähnen, daß sich von dem p-Menthanol(2):



p-Menthanol (2)

folgende sieben p-Menthenole (2) ableiten lassen: 1. Δ^3-Menthenol (2), 2. Δ^4-Menthenol (2), 3. Δ^5-Menthenol (2), 4. Δ^6-Menthenol (2), 5. $\Delta^{1(7)}$-Menthenol (2), 6. $\Delta^{4(8)}$-Menthenol (2), 7. $\Delta^{8(9)}$-Menthenol (2). Von diesen sieben p-Menthenolen (2) ist aber bisher nur ein einziges dargestellt und als Bestandteil eines ätherischen Öles aufgefunden worden, und zwar Nr. 7, welches identisch ist mit dem Dihydrocarveol. Es sei betont, daß wir Ketone, die zu diesen Menthenolen gehören, mehrere kennen, so das Dihydrocarvon, das Carvenon und das Carvotanaceton.

Von dem zweiten sekundären Menthanol, dem



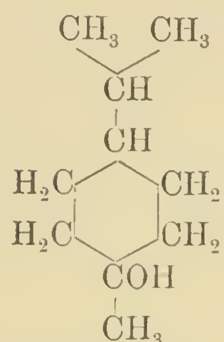
p-Menthanol (3)

leiten sich ebenfalls sieben p-Menthenole (3) ab: 1. Δ^1-p-Menthenol (3), 2. Δ^4-p-Menthenol (3), 3. Δ^5-p-Menthenol (3), 4. Δ^6-p-Menthenol (3), 5. $\Delta^{1(7)}$-p-Menthenol (3), 6. $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol (3), 7. $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (3). Von diesen Menthenolen sind bisher nur zwei künstlich dargestellt, aber in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden worden, das $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol (3), das Pulegol, und das $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (3), das Isopulegol.

Von den zu diesen sekundären Alkoholen zugehörigen Ketonen kennen wir wiederum mehrere Repräsentanten, diese sind das Menthenon, Pulegon,

Isopulegon, zwei aus dem Terpinennitrit erhaltene Ketone und ev. das Calaminthon.

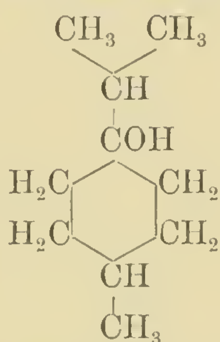
Tertiäre Menthanole sind drei theoretisch möglich, jedoch scheidet das Menthanol (4) aus, da von diesem bisher kein Menthenol dargestellt ist. Von dem



p-Menthanol (1)

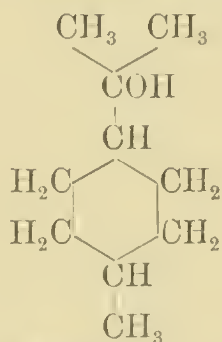
leiten sich vier Menthenole ab: 1. Δ^{2}-p-Menthenol (1), 2. Δ^{3}-p-Menthenol (1), 3. $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol (1), 4. $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (1). Von diesen sind aber auch nur zwei dargestellt worden, nämlich 3. und 4.; dagegen ist keins als Bestandteil eines ätherischen Öles aufgefunden worden.

Von dem zweiten tertiären Menthanol, dem



p-Menthanol (4)

leiten sich ebenfalls vier Menthenole ab, und zwar 1. Δ^{1}-p-Menthenol (4), 2. Δ^{2}-p-Menthenol (4), 3. $\Delta^{1(7)}$-p-Menthenol (4) und $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (4). Von diesen sämtlichen vier Menthenolen ist kein einziges bekannt. Schließlich derivieren von dem dritten tertiären Menthanol, dem



p-Menthanol (8),

ebenfalls vier Menthenole, und zwar 1. Δ^{1}-p-Menthenol (8), 2. Δ^{2}-p-Menthenol (8), 3. Δ^{3}-p-Menthenol (8) und 4. $\Delta^{1(7)}$-p-Menthenol (8). Von diesen vier Menthenolen ist mit Sicherheit auch nur ein einziges bekannt und als Bestandteil ätherischer Öle häufig festgestellt worden, das ist das Δ^{1}-p-Menthenol (8), das gewöhnliche Terpineol vom Smp. 35°.

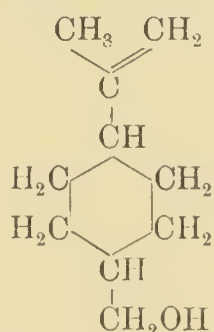
β_1) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ primärer Natur sind wenig bekannt.

Tetrahydrocuminalkohol $C_{10}H_{18}O$.

Dieser Alkohol wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 35) durch Reduktion des Gingerols $C_{10}H_{16}O$, eines im Gingergrasöl vorkommenden Alkohols, mit Na und Amylalkohol gewonnen: Sdp. 216—218°, Sdp.$_5$ = 79—80°, d_{15} = 0,9419. Er dürfte noch etwas Dihydrocuminalkohol enthalten haben; gibt ein Phenylurethan vom Smp. 85° (vgl. Gingerol).

Alkohol $C_{10}H_{18}O$, durch Reduktion aus dem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ des Gingergrasöls erhalten.

Aus dem Gingergrasöl isolierten Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 43) einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (vgl. diesen), dessen Konstitution bisher nicht bekannt ist; die M. R. dieses Aldehyds steht zwar derjenigen eines monocyklischen ungesättigten Aldehyds sehr nahe, ist aber immerhin geringer, während sie sonst immer größer zu sein pflegt. Durch Reduktion dieses Aldehyds mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$: Sdp.$_{755}$ = 236—238°, Sdp.$_4$ = 89—91°, d_{15} = 0,9419, $\alpha_D = \pm 0$, n_D = 1,48652. Aus diesen physikalischen Daten berechnet sich M. R. zu 47,0, während $C_{10}H_{18}O|^{=}$ = 47,17 erfordert; hiernach scheint es so, als ob in der Tat ein monocyklischer, einfach ungesättigter primärer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vorliegt. Dieser Alkohol ist optisch inaktiv, so daß die doppelte Bindung der Symmetrie des Moleküls wegen in der Seitenkette liegen muß, wir also etwa einen Alkohol von der Formel:



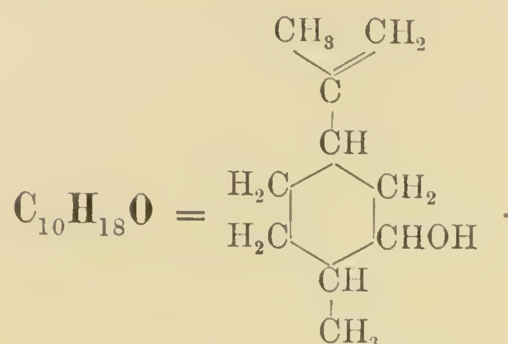
vor uns haben können, wenn keine Razemisierung stattgefunden hat. Weitere Versuche müssen darüber entscheiden.

β_2) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ sekundärer Natur.

p-Menthenole (2).

Von den, wie erörtert, sieben möglichen sekundären p-Menthenolen(2) ist bisher nur bekannt und als Bestandteil eines ätherischen Öles aufgefunden worden das

262. Dihydrocarveol = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (2)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Dihydrocarveol gehört zu denjenigen Alkoholen, die man seit langer Zeit auf präparativem Wege darstellen konnte; als Bestandteil eines ätherischen Öles ist es erst in letzter Zeit aufgefunden worden. Es wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1905**. I, 50) im Kümmelöl (*Carum carvi* L.) konstatiert. Im letzteren ist als Hauptbestandteil das Carvon $C_{10}H_{14}O$ (ca. 60—65% im holländischen und ca. 45—50% im deutschen Kümmelöl) vorhanden, außerdem finden sich darin ca. 35—50% d-Limonen usw. Sch. u. Co. stellten fest, daß außerdem prozentualiter sehr stark zurücktretend in dem Öl vorkommen: 1. eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base, 2. Dihydrocarvon, 3. Dihydrocarveol. Letzteres wurde durch seine physikalischen Daten, sowie durch die Überführung in Dihydrocarvon identifiziert, wobei letzteres durch sein bei 88—89° schmelzendes Oxim charakterisiert wurde.

Das Dihydrocarveol hat zuerst Leuckart (B. **20** [1887], 114) in Händen gehabt, wenn er auch glaubte das wahre Carveol $C_{10}H_{16}O$ vor sich zu haben. L. reduzierte Carvon mit Natrium und Alkohol analog dem Kampfer und gewann einen Alkohol vom Sdp. 218—220°, der zähflüssig war und mit Säurechloriden reagierte; der Essigester und die Benzoylverbindung waren flüssige Körper; dagegen war das mittels Phenylisocyanat dargestellte Phenylurethan fest und schmolz bei 84°. L. empfiehlt das Carbanil als Reagens auf Alkohole. — Auf Veranlassung Leuckarts wiederholte Lampe (Diss. Göttingen **1889**) die Reduktion und stellte fest, daß dem dabei entstehenden Alkohol die Formel $C_{10}H_{18}O$ zukommt.

Goldschmidt und Kisser (B. **20**, 486) reduzierten Carvoxim mit Natriumamalgam in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz der entstandenen Base gewannen sie einen Alkohol, den sie ev. für identisch mit dem von Leuckart gewonnenen hielten. Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob nicht G. und Z. wirklich das wahre Carveol in Händen gehabt haben.

Wallach (B. **24** [1891], 3984) beschäftigt sich mit dem Carvylamin, welches Lampe (a. a. O.) durch Behandlung des Carvons mit Ammoniumformiat in der Bombe erhalten hatte; Lampe glaubt, daß die Base nach der Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ zusammengesetzt sei, ebenso wie die von Goldschmidt durch Reduktion von Carvoxim mit Natriumamalgam erhaltene Base. W. stellte fest, daß bei der Umsetzung des Carvons mit Ammoniumformiat

Dihydrocarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$ entsteht. Durch Behandlung mit salpetriger Säure gewinnt W. aus dem Dihydrocarvylamin das Dihydrocarveol, Sdp. 224°, $d_{22} = 0,935$, $n_D = 1,48506$. Durch Reduktion des Carvons in alkoholischer Lösung mit Natrium erhielt W. ein Dihydrocarveol vom Sdp. 224—225°, $d_{20} = 0,927$, $n_D = 1,48168$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält W. aus dem Dihydrocarveol einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 178—180°, $d = 0,847$, $n_D = 1,48458$, inaktiv, welcher mit salpetriger Säure reichlich Terpinennitrosit ergab. Auch durch trockne Destillation des salzsauren Dihydrocarvylamins gewann W. reichliche Mengen von Terpinen.

In der nächsten Abhandlung (A. **275** [1893], 110) reduziert Wallach l-Carvon mit Natrium und Alkohol und gewinnt ein Dihydrocarveol, welches ebenfalls nach links dreht: $Sdp._{14} = 112°$, Sdp. = 224—225°, $d_{20} = 0,927$, $n_D = 1,48168$, Smp. des Urethans bei 87°. Auch das inaktive Urethan schmilzt bei 87°. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhält W. wie schon früher ein an Terpinen reiches Kohlenwasserstoffgemenge. Durch Oxydation mit Chromsäure erhält W. aus dem Dihydrocarveol das Dihydrocarvon. — A. a. O., S. 119 beschreibt Wallach die Darstellung des Dihydrocarvylamins durch Reduktion des Carvoxims und hält es für identisch mit dem von Goldschmidt (B. **19**, 3232 und **20**, 486) und dem von Leuckart und Bach (B. **20**, 105), sowie von Lampe (Diss. Göttingen, 1889) gewonnenen Carvylamin. Hierzu muß bemerkt werden, daß Goldschmidt eine andere Base in Händen gehabt hat (vgl. Carvon), dagegen dürften die von Leuckart usw. erhaltenen Basen mit der von W. dargestellten identisch sein. — A. a. O., S. 128 schildert W. die Überführung des Dihydrocarvylamins in Dihydrocarveol, wobei er gleichzeitig einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 177—178° erhält, der Dipenten ist. In den höher siedenden Anteilen konnte W. Dihydrocarveol nachweisen.

Aus dem bisher Mitgeteilten erkennen wir, daß wir zur Gewinnung des Dihydrocarveols, wenn wir von dem Vorkommen in der Natur absehen, im wesentlichen zwei Wege haben: entweder können wir den Alkohol durch Reduktion des Carvons bzw. des Dihydrocarvons gewinnen, oder aber, wenn auch in schlechter Ausbeute, aus dem Dihydrocarvylamin mittels salpetriger Säure. Zur Isolierung können wir die fraktionierte Destillation anwenden und schließlich Ester darstellen, wie z. B. das Acetat oder besser das Phenylurethan, mit Benzoylchlorid das Benzoat, ferner den sauren Phtalsäureester usw. und durch Verseifung das Dihydrocarveol regenerieren.

Physik. Eig. des Dihydrocarveols. Vgl. auch die obigen Angaben.

Leuckart (1887): Sdp. 218—220°.

Wallach (1891): für Dihydrocarveol aus Dihydrocarvylamin und salpetriger Säure: Sdp. 224°, $d_{22} = 0,935$, $n_D = 1,48506$, für Dihydrocarveol aus Carvon durch Reduktion: Sdp. 224—225°, $d_{20} = 0,927$, $n_D = 1,48168$.

Wallach (1893) aus l-Carvon: Sdp. 224—225°, $d_{20} = 0,927$, $n_D = 1,48168$, linksdrehend, während aus d-Carvon rechtsdrehendes Dihydrocarveol entsteht.

Tschugaeff (B. **33**, 735) für d-Dihydrocarveol: $d_{20/4} = 0{,}9274$, $[\alpha]_D = + 30{,}56^0$.

Für α- und β-Dihydrocarveol (vgl. unten Xanthogenate) findet Tsch. für den α-Alkohol: Sdp. 222,5—223°, $[\alpha]_D = + 33{,}86^0$, $d_{20/4} = 0{,}9204$, $n_{D_{20}} = 1{,}47818$, für den β-Alkohol: $Sdp._{20} = 120^0$, $[\alpha]_D = + 7{,}64^0$, $d_{20/4} = 0{,}9266$, $n_{D_{20}} = 1{,}48087$.

Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 51) isolierten aus einer Fraktion eines Kümmelöls, welche von Carvon befreit worden war, und welche unter 6 mm Druck bei 94—97,5° siedete, $d_{15} = 0{,}9365$, $\alpha_D = -0^0 50'$, $n_{D_{20}} = 1{,}48618$ und V.Z. nach dem Acetylieren 210 zeigte, das Dihydrocarveol, indem sie es mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin benzoylierten usw. Das Dihydrocarveol hatte: $Sdp._{7-8} = 100—102^0$, $d_{15} = 0{,}9368$, $\alpha_D = -6^0 14'$, $n_D = 1{,}48364$.

Durch Reduktion von Dihydrocarvon (aus d-Carvon) mittels Na erhielt Nikitin (Ж. **36**, 780; Chem. Ztg. **28**, 676) einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ mit $Sdp._{17-18} = 107—108^0$, $Sdp._{760} = 220^0$, $d_{19,5} = 0{,}9224$, $n_D = 1{,}4773$, $[\alpha]_D = + 22{,}9^0$.

Über das kryoskopische Verhalten des Dihydrocarveols, welches ganz dem eines sekundären Alkohols entspricht, vgl. Biltz (Ph. Ch. **27**, 540).

Physiol. Eig. des Dihydrocarveols. Nach Wallach besitzt das Dihydrocarveol im Geruch Ähnlichkeit mit dem Terpineol.

Chem. Eig. des Dihydrocarveols. Das Dihydrocarveol zeigt als sekundärer Alkohol große Ähnlichkeit mit dem Borneol, Tanacetylalkohol, den Mentholen usw.; auch beim Dihydrocarveol müssen wir im Auge behalten, daß bei seinen drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen verschiedene stereoisomere Formen existieren können, je nachdem ferner die Hydroxylgruppe an derselben Seite des Ringes mit dem benachbarten tertiären Wasserstoffatom steht oder nicht. Aber auch isomere Formen werden existieren, je nachdem das Hydroxyl mit der entfernter stehenden Isopropenylgruppe auf derselben Seite des Ringes sich befindet oder nicht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß wegen der verschiedenen gleichzeitig vorhandenen stereoisomeren Dihydrocarveole das Roh-Dihydrocarveol nicht fest erhalten wird. Bei der Reduktion des Carvons bzw. Dihydrocarvons mit Natrium und Alkohol wird hauptsächlich diejenige Form des Dihydrocarveols gebildet werden, welche wir auch beim Borneol erhalten, das heißt die CH_3- und die Hydroxylgruppe werden sich nicht an derselben Seite des Ringes befinden: jedoch liegen nach dieser Richtung hin keine Versuche vor. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrt das Dihydrocarveol kristallinisch.

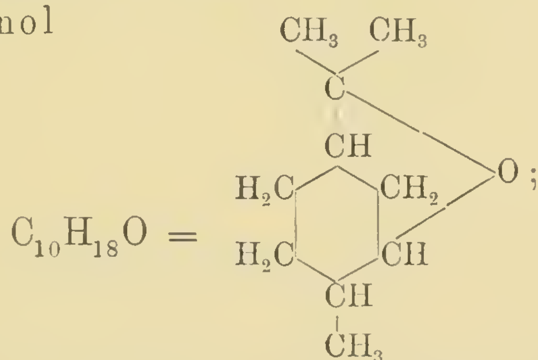
Würde das Dihydrocarveol reduziert werden können, so müßten wir zum p-Menthan kommen; diesbezügliche Versuche sind jedoch bisher nicht angestellt worden.

Da das Dihydrocarveol ungesättigt ist, so reagiert es mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren, jedoch sind die Verbindungen äußerst unbeständig und nicht isoliert worden. v. Baeyer und Henrich (B. **28** [1895], 1589) stellen das Hydrobromid dar, indem sie 20 g Dihydro-

carveol in 30 g Bromwasserstoff-Eisessig eintragen. Das sich auf Zusatz von Eiswasser ausscheidende dicke Öl wird in 10 Teilen Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Silberacetat bis zum Verschwinden des Bromgehalts behandelt. Nach der Verseifung des Reaktionsproduktes erhält man das p-Menthan-diol(2,8) vom Smp. 110,5—112°. Durch Oxydation dieses Glykols wird ein Ketoalkohol gewonnen, das p-Menthan-ol(8)-on(2), welches ein Semicarbazon $C_{10}H_{18}O:N\cdot NH\cdot CONH_2$ vom Smp. 139° liefert. Dasselbe Glykol, wie oben, wird gewonnen, wenn man das Hydrobromid des Dihydrocarvons analog behandelt und dieses schließlich reduziert.

Verhalten des Dihydrocarveols gegen wasseranlagernde bzw. -abspaltende Mittel. Da das Dihydrocarveol eine doppelte Bindung enthält, so läßt sich a priori annehmen, daß man Wasser anlagern kann. Rupe und Schlochoff (B. **38** [1905], 1719) studieren die Verhältnisse, unter denen dies möglich ist. Beim Schütteln mit 40%iger Schwefelsäure können sie aus dem Carvon ein Oxydihydrocarvon $C_{10}H_{16}O_2$ (vgl. Carvon) vom Smp. 41—42° gewinnen, das bei der Reduktion in das Dihydrocarveolglykol vom Smp. 112—113°, übergeht, und das sich als identisch erweist mit jenem von v. Baeyer und Henrich aus dem Hydrobromdihydrocarveol erhaltenen. Durch Schütteln des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure erhalten sie sowohl das Dihydrocarveolglykol vom Smp. 112—113°, als auch ein isomeres, in Benzol schwerer lösliches Glykol vom Smp. 103—104°, $[\alpha]_D = +12{,}61°$; das eine Glykol gehört der cis-Reihe, das andere der trans-Reihe an. Eine Umlagerung der einen Modifikation in die andere gelang nicht; beim Kochen der Glykole mit 25%iger Schwefelsäure erhielten sie das

Dihydropinol



dieses Oxyd bildet mit Ferrocyanwasserstoff eine kristallisierte Verbindung, aus der es mittels Soda in reinem Zustande regeneriert werden kann: $Sdp._9 = 58{,}25—58{,}75°$, $[\alpha]_{D_{20}} = +34{,}97°$, $d_{20} = 0{,}9192$. —

Zur Wasserabspaltung aus dem Dihydrocarveol ist zu bemerken, daß Versuche mit 25%iger Schwefelsäure von Wallach vorliegen (B. **24**, 3984; A. **275**, 113). Bei dieser Reaktion erhielt W. ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, unter denen hauptsächlich Terpinen nachzuweisen war. Es ist auffallend, daß das Dihydrocarveol eine verhältnismäßig gute Ausbeute an Terpinen liefert, während aus dem Terpineol, das doch erst in der Seitenkette Wasser abspalten muß, hauptsächlich Limonen entsteht und erst bei längerem Kochen Terpinen; diese Reaktion würde dafür sprechen, daß wir es im Terpinen mit einem $\Delta^{2,5}$-p-Menthadiën zu tun haben. — Auf indirekte Weise ist das Wasser vielfach auf anderem Wege abgespalten

worden, wobei man von Estern ausgeht, wie z. B. von den Xanthogenaten usw.

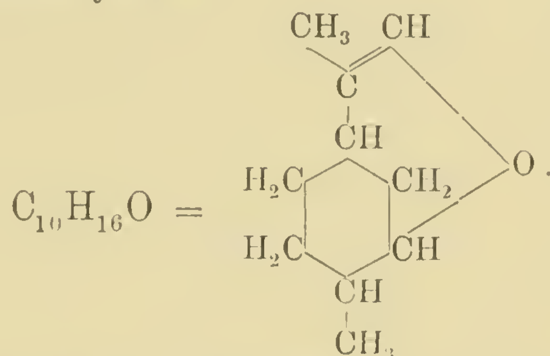
Zur Oxydation des Dihydrocarveols ist zu erwähnen, daß wir unterscheiden müssen zwischen der Oxydation mit Chromsäure und der mit Kaliumpermanganat; Salpetersäure greift alsbald das Dihydrocarveol energisch an und oxydiert es weitgehend. WALLACH (A. **275**, 115) oxydierte das Dihydrocarveol in Eisessiglösung mit Chromsäure und erhielt

Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$, Sdp. 221—222°, $d_{19} = 0{,}928$, $n_D = 1{,}47174$; beim Übergang vom Dihydrocarveol zum Dihydrocarvon findet Drehungswechsel statt. Über weitere Eigenschaften und Derivate des Dihydrocarvons vgl. „Bestandteil" Dihydrocarvon.

Bei der Oxydation des Dihydrocarveols mit Kaliumpermanganat (A. **275**, 155) gewann WALLACH zunächst indifferente, im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung siedende Produkte, welche nicht kristallisiert erhalten werden konnten. — In der nächsten Abhandlung (A. **277**, 151) erhält W. aus dem Dihydrocarveol das Trioxyhexahydrocymol im flüssigen Zustande. Auch später ist dieser dreiwertige Alkohol nicht im festen Zustande erhalten worden. WALLACH und SCHRADER ließen darauf (a. a. O., S. 152) verdünnte Schwefelsäure einwirken und erhielten eine

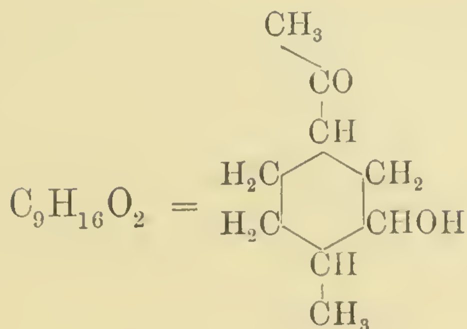
Verbindung $C_{10}H_{16}O$, von welcher SEMMLER (B. **36** [1903], 764) nachwies, daß sie das ungesättigte

Dihydrocarvoxyd ist



WALLACH und SCHRADER beschäftigten sich zunächst mit diesem Körper und fanden: $d_{20} = 0{,}962$, $n_D = 1{,}484$, M. R. = 45,2; die Verbindung ist ungesättigt und addiert Brom, beim Einleiten von HBr in eine Auflösung der Substanz in trocknem Petroläther fällt ein festes Additionsprodukt aus, das aber schon in Berührung mit Wasser zerfällt. Mit Nitrosylchlorid wurde eine tief blau gefärbte, schwere Flüssigkeit erhalten. Es wird ungewiß gelassen, ob in dieser Verbindung ein Keton oder Oxyd vorliegt. — In einer zweiten Abhandlung kommt WALLACH (A. **279**, 386) auf die Verbindung zurück; er erhält aus ihr ein Oxim $C_{10}H_{16}:NOH + H_2O$ vom Smp. 111—112° und ein solches vom Smp. 164—165°.

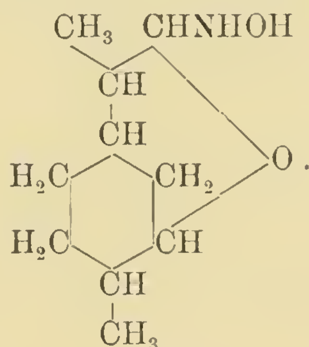
SEMMLER (a. a. O., S. 765) findet für die Verbindung $C_{10}H_{16}O$: Sdp.$_{20}$ = 95°, $d = 0{,}9647$, $n_D = 1{,}4844$, M. R. = 45,2, ber. für ein Oxyd $C_{10}H_{16}O\Gamma$ = 45,22. Der Körper ist ein Oxyd, da er sich unzersetzt über Kalium destillieren läßt; er ist ungesättigt und liefert mit Brom das Dihydrocarvoxyddibromid $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$ vom Smp. 55°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ wird aus dem Oxyd der Ketoalkohol



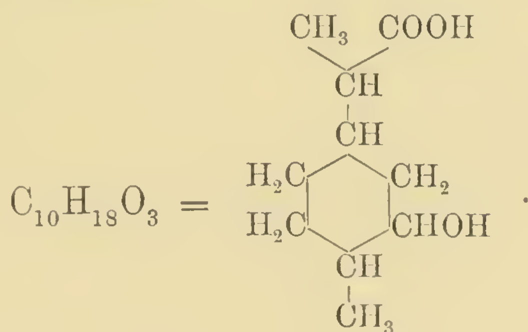
dargestellt, Sdp.$_{13}$ = 144—145°, d_{20} = 1,0351, Smp. 58—59°; er liefert ein Semicarbazon vom Smp. 206—207° und geht mit alkalischer Bromlösung in die zugehörige Alkoholsäure $C_8H_{14}O_3$ vom Smp. 153° über. Aus dieser Aboxydation folgt, daß die doppelte Bindung nur da stehen kann, wo sie in obiger Formel angenommen ist.

Das Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ läßt sich nach WALLACH und RAHN (A. **324** [1902], 91) zu demselben Keton $C_9H_{14}O$ dehydratisieren, das STEPHAN und HELLE aus dem Terpineol vom Smp. 32° dargestellt haben. Durch Reduktion dieses Ketons $C_9H_{14}O$ gewinnen W. und R. einen Alkohol $C_9H_{15}OH$: Sdp. 212—213°, d_{19} = 0,942, n_D = 1,4836. Über die weiteren Derivate dieses Alkohols vgl. unter Terpineol, Smp. 32°.

Das Dihydrocarvoxyd-Hydroxylamin $C_{10}H_{19}NO_2$ ist nach SEMMLER (a. a. O.) ein Anlagerungsprodukt und hat folgende Konstitution:



Der Körper ist eine Base und liefert eine Benzoylverbindung $C_{10}H_{18}NO_2(COC_6H_5)$ vom Smp. 144°; ihr salzsaures Salz $C_{10}H_{19}NO_2 \cdot HCl$ schmilzt bei 93°. Durch Aufspaltung mit alkoholischem Kali bildet sich aus der Base die Säure



Die Säure gibt mit Carbanil ein Urethan, Smp. 227°. Durch Oxydation geht die Alkoholsäure in eine

Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ über, welche ein Semicarbazon vom Smp. 178 bis 179° liefert; mit Bromwasser in der Bombe behandelt usw. entsteht

aus ihr eine isomere Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$. — Mit Natrium und Alkohol läßt sich das Dihydrocarvoxyd nicht reduzieren.

Tiemann und Semmler (B. **28** [1895], 2142) oxydieren den dreiwertigen Alkohol aus dem Dihydrocarveol mittels Chromsäure zu dem oben erwähnten Ketoalkohol $C_9H_{16}O_2$ vom Smp. 58—59°, welcher mit alkalischer Bromlösung in die Alkoholsäure $C_8H_{14}O_3$ vom Smp. 153° übergeht und durch Oxydation mit Bromwasser in eine Oxy-p-Toluylsäure umgewandelt werden kann. Durch diese Reaktionen war die Stellung der doppelten Bindung im Dihydrocarveol und damit auch die Konstitution des Limonens bewiesen.

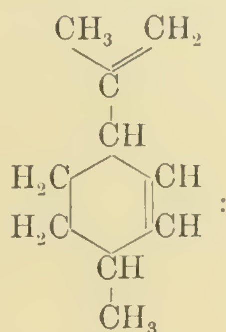
Das Dihydrocarveol ist als Alkohol imstande, Ester zu liefern, jedoch sind diese wenig studiert worden.

Das d-Dihydrocarvylacetat $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ siedet nach v. Baeyer (B. **26**, 822) bei 232—234° (unkor.), nach Klages und Kraith, B. **32**, 2562 von 231—232°, $d_{18} = 0{,}947$. Behandelt man das Dihydrocarvylacetat mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung und fällt das gebildete Jodhydrat, äthert aus, löst in der zehnfachen Menge Eisessig und setzt Zinkstaub hinzu, so erhält man schließlich ein Gemenge von Tetrahydrocarveolacetat und Dihydrocarveolacetat; durch Verseifung werden die freien Alkohole gewonnen. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ ist das Dihydrocarveol zu entfernen, so daß das Tetrahydrocarveol übrig bleibt, das durch Oxydation in Tetrahydrocarvon übergeführt wurde usw. (vgl. unter Carvon das Weitere über diese beiden Verbindungen).

Den Dihydrocarvylxanthogensäure-Methylester $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ erhielt Tschugaeff (B. **33** [1900], 735) als gelbliches dickflüssiges Öl; er unterwarf es der trocknen Destillation und erhielt aus dem Ester aus d-Dihydrocarveol einen Kohlenwasserstoff, der von 172 bis 176° siedete. Aus diesem ließen sich durch zweimaliges Fraktionieren zwei Anteile abscheiden: 1. 172—173,5° und 2. 174—176°. Die zweite Fraktion, welche etwa $^1/_3$ ausmachte, wurde bromiert und ergab aktives Limonentetrabromid vom Smp. 104—105°, $[\alpha]_D = -72{,}56°$, so daß in der zweiten Fraktion l-Limonen vorlag; auf diese Weise war aktives Carvon in aktives Limonen übergeführt worden. Die niedriger siedende Fraktion drehte noch stärker nach rechts, als das reine Limonen und schien kein kristallisiertes Tetrabromid zu liefern. — In der nächsten Abhandlung (B. **35** [1902], 2479) beschreibt Tsch. das Dihydrocarvylxanthogenamid $C_{10}H_{17}O \cdot CS \cdot NH_2$. Das rohe Amid wurde mit Petroläther aufgenommen usw. und dabei ein als α-Modifikation bezeichnetes festes Amid vom Smp. 62,5—63,5°, $[\alpha]_D = +135{,}10 - 136{,}40°$ gewonnen; durch Hydrolyse entstand daraus α-Dihydrocarveol, $[\alpha]_D = +33{,}86°$, $d_{20/4} = 0{,}9204$, $n_{D_{20}} = 1{,}47818$. Die Mutterlauge von dem kristallisierten α-Amid lieferte die flüssige β-Modifikation, welche wahrscheinlich noch α-Verbindung enthielt. Durch Zersetzung wurde aus ihr β-Dihydrocarveol isoliert: Sdp.$_{20}$ = 120°, $[\alpha]_D = +7{,}64°$, $d_{20/4} = 0{,}9266$, $n_{D_{20}} = 1{,}48087$.

In der dritten Abhandlung (Ж. **36** [1904], 988; C. **1905**, I, 93) er-

hält TSCH. durch Zersetzung des Xanthogenats Limonen vom Sdp. 175 bis 177° und Isolimonen:



Sdp. 172,5—173,5° (3/4 des Destillates), $d_{20/4} = 0{,}8370$, $n_{D_{20}} = 1{,}47043$, $[\alpha]_D = -140{,}58°$; das Isolimonen gibt kein kristallisiertes Tetrabromid und kein Nitrosochlorid. Beim Kochen mit metallischem Kalium isomerisiert es sich in ein Terpen vom Sdp. 180—182°, das optisch aktiv ist, aber bisher kein Nitrosit liefert; eine Fraktion vom Sdp. 180—181° zeigte: $d_{20/4} = 0{,}8460$, $n_{D_{20}} = 1{,}48276$, $[\alpha]_D = -87{,}18°$; eine Fraktion vom Sdp. 181—182° zeigte: $d_{20/4} = 0{,}8473$, $n_{D_{20}} = 1{,}48538$, $[\alpha]_D = -75{,}14°$. Isolimonen gibt mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure Limonendihydrobromid. Zur Verseifung der Xanthogenamide benutzt TSCH. die magnesium-organischen Verbindungen von GRIGNARD. —

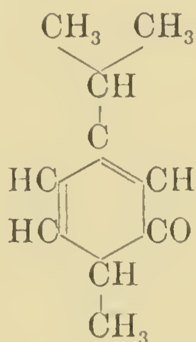
Als weiterer Ester des Dihydrocarveols ist das Phenylurethan zu erwähnen, welches zuerst von LEUCKART (B. **20**, 114) dargestellt wurde; er findet den Smp. 84°, erkennt jedoch nicht die richtige Bruttoformel des Alkohols $C_{10}H_{18}O$. — WALLACH (A. **275**, 112) gewinnt die Verbindung ebenfalls und gibt den Smp. der aktiven Modifikation zu 87° an, während die inaktive Verbindung bei 93° schmilzt und weniger gut kristallisiert. —

Über die Beziehung des Dihydrocarveols zu den Terpenen ist zu bemerken, daß wir nach WALLACH durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure hauptsächlich zum Terpinen kommen; benutzen wir das Dihydrocarvylamin und behandeln es mit salpetriger Säure, so erhalten wir nach W. hauptsächlich Dihydrocarveol; durch trockne Destillation des salzsauren Salzes resultiert nach W. ein Kohlenwasserstoffgemenge, welches Cymol, Terpinen usw. enthält. Nach TSCHUGAEFF liefert die Xanthogenatmethode zwei Terpene, und zwar das Limonen und das Isolimonen. Nehmen wir die von SEMMLER ausgesprochene Ansicht an (B. **33**, 774), daß, wenn wir einen Alkohol haben, bei dem das Hydroxyl sich an derselben Seite des Ringes befindet wie das benachbarte Wasserstoffatom, die Wasserabspaltung leichter vor sich geht, im entgegengesetzten Falle überhaupt nicht nach dem tertiären Wasserstoff hin, so muß der Wasserstoff zur Wasserabspaltung von einer anderen Stelle her genommen werden. Wir können nun mit TSCHUGAEFF annehmen, daß er von der danebenstehenden CH_2-Gruppe geliefert wird genau so wie bei der Bildung des Bornylens und ev. des Isomenthens. Es ist sehr leicht möglich, daß wir vom Isolimonen aus, welches nach der Xanthogenatmethode hauptsächlich aus dem Dihydrocarveol entsteht, leichter zum Terpinen kommen können, als vom Limonen aus; weitere Versuche müssen darüber entscheiden. Das Iso-

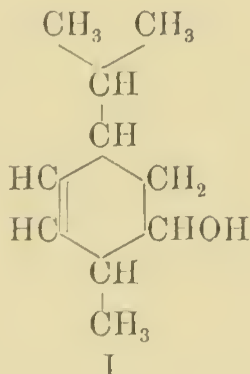
limonen sollte nun genau so wie das β-Thujen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure kein Dipentendibromhydrat oder doch dieses nur sehr schwer liefern. Wir können ev. annehmen, daß dem Isolimonen TSCHUGAEFFs noch Limonen beigemengt war; jedoch steht auch dem Übergang des Isolimonens in der sauren Lösung in den Limonentypus kein zwingender Grund entgegen.

Zur **Identifizierung des Dihydrocarveols** isoliert man am besten die zwischen 200 und 230° übergehenden Anteile, bestimmt ihre physikalischen Konstanten und oxydiert ev. zum Dihydrocarvon, das sich mit $NaHSO_3$ verbindet und durch das bei 88—89° schmelzende Oxim charakterisiert ist. Auch eignet sich das bei 87° schmelzende aktive bzw. bei 93° schmelzende inaktive Phenylurethan des Dihydrocarveols zu Identifizierungszwecken.

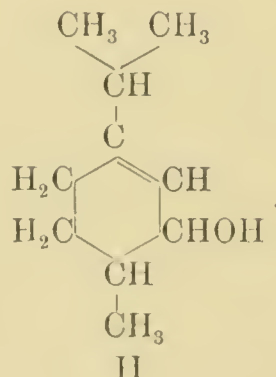
Konstitution des Dihydrocarveols. LEUCKART irrte sich im Jahre 1887 in der Bruttoformel des Dihydrocarveols; er glaubte, daß er bei der Reduktion des Carvons mit Natrium und Alkohol das wahre Carveol $C_{10}H_{16}O$ erhalten hätte. Dieser Irrtum wird von ihm und LAMPE 1889 berichtigt und die richtige Formel $C_{10}H_{18}O$ ermittelt. Die Konstitutionsauffassung von dem Dihydrocarveol geht Hand in Hand mit jener des Carvons; darüber, daß im Dihydrocarveol ein sekundärer Alkohol vorliegt, war man sich keinen Augenblick zweifelhaft, so daß WALLACH (A. **275**, 131), da anfangs der neunziger Jahre für das Carvon allgemein die Formel:



angenommen wurde, für das Dihydrocarveol eine von den beiden folgenden Formeln folgerte:

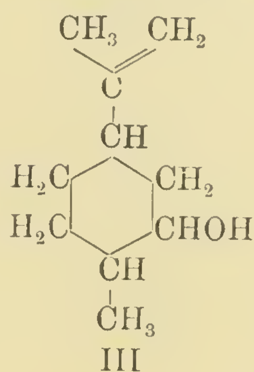


oder



Man hielt damals daran fest, daß die doppelten Bindungen im Carvon, Limonen usw. nur im Ring sich befinden könnten und verlegte sie nicht in die Seitenkette. Erst BREDT stellte im Jahre 1893 in Hinsicht auf die neue Kampferformel die Behauptung auf, daß die Isopropylgruppe an der

Ringbildung teilnimmt, ferner schlägt WAGNER im Jahre 1894 (B. **27**, 1651) die heute allgemein anerkannten Formeln für das Pinen und Limonen vor; jedoch stand für beide Formeln der Beweis noch aus. Für das Pinen erbrachte ihn v. BAEYER in den Jahren 1895, 1896 usw., während TIEMANN und SEMMLER durch Abbau des Dihydrocarveols (B. **28** [1895], 2142) nachwiesen, daß im Dihydrocarveol die doppelte Bindung sich in der Seitenkette befindet und daß damit auch das Limonen eine solche aufweise. Aus diesen Versuchen wurde für das Dihydrocarveol eindeutig die Formel



gefolgert. Aus dieser Formel lassen sich alle Reaktionen und Eigenschaften des Dihydrocarveols erklären, und keine zweite wird in gleicher Weise diesen Anforderungen gerecht.

Die **Geschichte des Dihydrocarveols** spielt sich demnach vollständig in den letzten 18 Jahren ab, sowohl was die künstliche Darstellung, als auch die Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften anlangt. Der Nachweis in einem ätherischen Öl ist erst in allerletzter Zeit SCH. u. Co. gelungen. Da es allein acht optisch aktive Dihydrocarveole gibt, so ist es Aufgabe der Zukunft, die einzelnen Dihydrocarveole auseinander zu halten, namentlich auch die physikalischen Isomeren, wie sie durch die räumliche Lagerung der Hydroxylgruppe zu der Methyl- bzw. Isopropylgruppe bedingt sind.

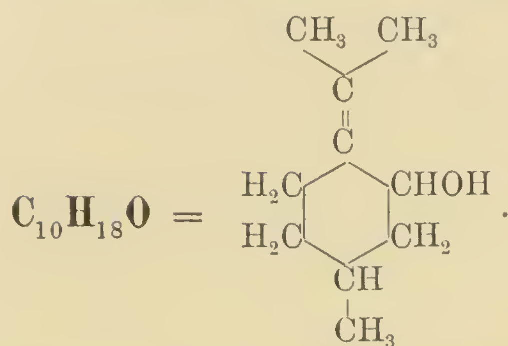
Die **Synthese des Dihydrocarveols** ist eine vollständige insofern, als wir das Limonen über das Terpineol usw. durch eine Totalsynthese herstellen und es über das Bisnitrosochlorid in Carvon und letzteres in Dihydrocarveol überführen können.

Obwohl wir Ketone kennen, die sich von dem p-Menthanon(2) nur dadurch auszeichnen, daß sie eine doppelte Bindung enthalten, so das Carvotanaceton, das Carvenon und ev. das eine von den Ketonen, welche WALLACH bei der Reduktion des Terpinennitrits (A. **313**, 362) gewonnen hat, so sind doch hierzu gehörige Alkohole nicht bekannt (vgl. jedoch die eben genannte Arbeit von WALLACH).

p-Menthenole (3).

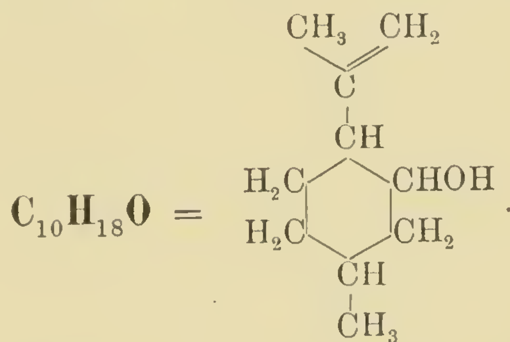
Von den sieben möglichen hierher gehörigen Isomeren ist mit Sicherheit in der Natur kein einziges nachgewiesen worden, dagegen wurden verschiedene künstlich gewonnen.

Pulegol = $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol (3)

$C_{10}H_{18}O$ = 

Tiemann und Schmidt (B. **29**, 914) sagen: „Ein aus Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, durch Reduktion in alkoholischer Lösung mit berechneten Mengen von Natrium hergestelltes Pulegol, $C_{10}H_{18}O$, war nicht frei von Menthol, dürfte aber zum weitaus größten Teil aus Pulegol bestehen. Dieses Präparat siedete unter 14 mm Druck erst um 105°." Es ist demnach sehr zweifelhaft, ob man das Pulegol überhaupt schon in reinem Zustande in Händen gehabt hat.

Isopulegol = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (3)

$C_{10}H_{18}O$ = 

Das Isopulégol wurde von Tiemann und Schmidt (B. **29**, 913) 1896 gewonnen, indem sie 1 Tl. Citronellal und 1 Tl. Essigsäureanhydrid auf 190° oder bei Zusatz von Natriumacetat auf 155° erhitzten: $Sdp._{13} = 91°$, $d_{17,5} = 0{,}9154$, $[\alpha]_D = 2° 40'$, $n_D = 1{,}47292$. Über weitere Eigenschaften und Derivate vgl. unter Citronellal, Bd. I, S. 595. —

Der zum Δ^4-p-Menthenon (3) gehörige Alkohol ist bisher nicht dargestellt worden. —

Es muß dahingestellt bleiben, ob der von Wallach (A. **313**, 362) durch Reduktion des Terpinennitrits erhaltene Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ev. ein Δ^6- oder Δ^1-p-Menthenol (3) ist. —

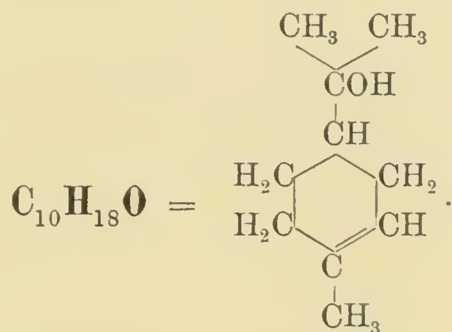
Über Dihydroeucarveol vgl. unter Carvon.

β_3) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{18}O$ tertiärer Natur.

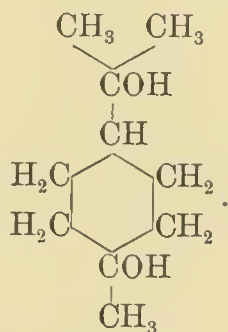
p-Menthenole (8).

Von den vier theoretisch möglichen isomeren hierher gehörigen tertiären Alkoholen ist nur ein einziger bekannt, der auch in ätherischen Ölen aufgefunden wurde, d. i. das

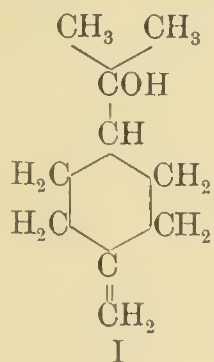
263. Terpineol = Δ^1-p-Menthenol (8), Smp. 35°

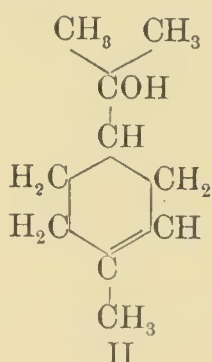
$C_{10}H_{18}O$ = 

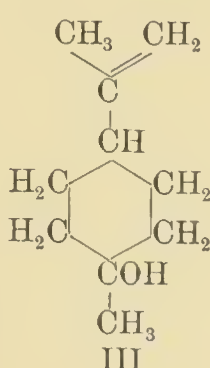
Vorkommen, Isolierung und Synthese. Unter Terpineolen verstehen wir tertiäre Alkohole, welche sich vom Terpin bzw. Terpinhydrat ableiten; ersterem kommt folgende Konstitution zu:

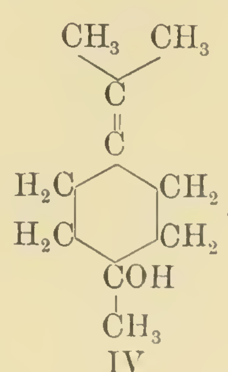


Dieses Glykol kann in mehreren stereoisomeren Formen auftreten (vgl. unter Pinen). Es leiten sich vom Terpin die folgenden vier chemisch verschiedenen Terpineole ab:


I


II


III

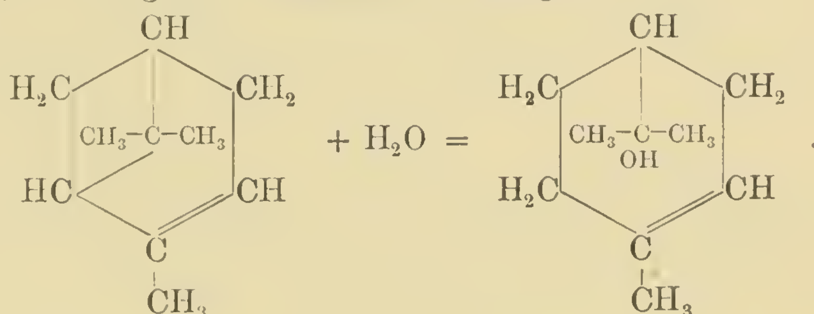

IV

Es ist selbstverständlich, daß durch Invertierung aus diesen vier tertiären Terpineolen Isomere entstehen können, die jedoch zunächst für uns kein Interesse haben. I und II sind p-Menthenole (8), III und IV p-Menthenole (1). Von diesen vier Terpineolen ist I unbekannt, dagegen sind II, III und IV bekannt. Als Bestandteil ätherischer Öle ist bisher nur II aufgefunden worden, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß die

übrigen, namentlich auch I, in ätherischen Ölen noch gefunden werden. Da jedoch die Terpineole eng zusammengehören, so müssen wir über ihre Darstellung usw. zusammenhängend berichten, weil sich die Terpineole in der Pflanze zum Teil von den Terpenen ableiten dürften und gegenseitig ineinander überzuführen sind. Wenn die Terpineole in der Natur aus den Terpenen entstehen, so kann dies mut. mut. auf denselben Wegen geschehen, auf denen auch im Laboratorium die Terpineole gewonnen werden. Wir sind imstande, folgende Wege zur Darstellung der erwähnten Alkohole einzuschlagen:

1. Vom Pinen aus.

a) Flawitzky (B. **12**, 1406, 2354; **20**, 1956) hat uns gezeigt, daß wir durch Wasseranlagerung an Pinen zu aktiven Terpineolen kommen können, und zwar müssen dies die aktiven Modifikationen des Terpineols vom Smp. 35° sein, da folgende Reaktion vorliegt:



Auch durch Behandlung des Pinens mit kristallisierter Arsensäure gewann Genvresse (C. r. **134** [1902], 360) Terpineol. Genvresse (C. r. **132** [1901], 637) läßt auf Pinen auch salpetrige Säure einwirken unter häufigem Schütteln usw.; nach ca. zwei Monaten haben sich etwa $^2/_3$ des Pinens in Terpineol umgewandelt. Aus d-Pinen gewinnt er d-Terpineol, aus l-Pinen l-Terpineol.

b) Anderseits können wir aus dem Pinen zuerst Terpin darstellen, und aus diesem alsdann 1 Mol. H_2O abspalten; wie ohne weiteres aus den Formeln hervorgeht, können wir theoretisch alle vier Terpineole erwarten.

2. Vom Limonen aus.

a) Wir sind imstande, direkt nach dem Bertramschen Verfahren durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure zum Acetat des Terpineols vom Smp. 35° zu kommen, da nach diesem Verfahren nicht oder doch nur äußerst wenig H_2O im Kern angelagert wird. Also auch auf diesem Wege entsteht vorzugsweise das Terpineol vom Smp. 35°.

b) Durch Anlagerung von $2 H_2O$ bzw. 2HCl an Limonen kommen wir zum Terpin bzw. Limonendichlorhydrat. Durch Abspaltung von $1 H_2O$ oder HCl usw. können wir theoretisch zu allen vier Terpineolen kommen.

c) Nach Semmler (B. **28** [1895], 2189) sind wir imstande vom Limonen durch Anlagerung von 1 Mol. Halogenwasserstoff in der Seitenkette zu einem Limonenmonohalogenhydrat zu kommen; ersetzt man darin das Halogen durch Hydroxyl, so wird aktives Terpineol vom Smp. 35° gewonnen.

3. Vom Terpinolen aus können wir ebenfalls zu Terpineolen gelangen, indem wir am besten über das Terpin bzw. die Dihalogenwasserstoffverbindungen gehen (vgl. Terpinolen).

4. Ebenso können wir wahrscheinlich vom Terpinen aus z. B. das Dichlorhydrat vom Smp. 50° gewinnen und von diesem aus die Terpineole darstellen.

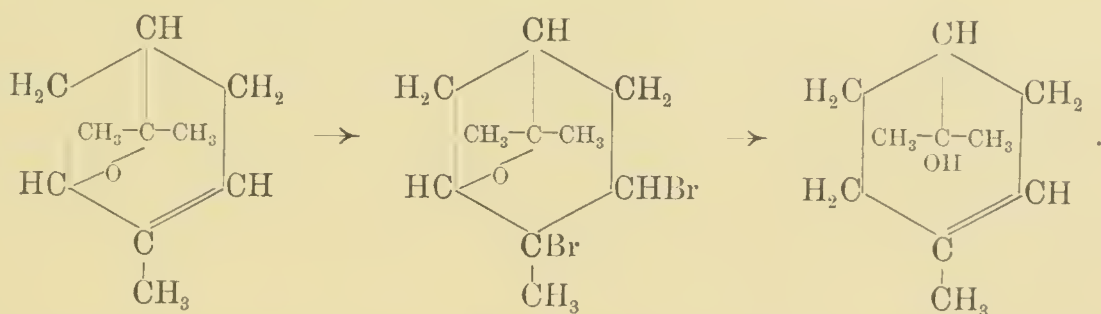
5. In gleicher Weise lassen sich z. B. die Dibromhydrate vom Sabinen, α-Thujen, Isolimonen nach Kondakow und Tschugaeff gewinnen.

6. Auch vom Bornylchlorid usw. ist durch Sprengung des Pentoceansystems und Verschiebung des Chlors aus der sekundären in tertiäre Stellung Dipentendichlorhydrat darstellbar.

7. Ebenso führt ein Weg vom Carvon, Dihydrocarveol usw. zum Limonendichlorhydrat.

8. Cineol bildet z. B. mit Bromwasserstoff das Limonendibromhydrat.

9. Vom Pinol aus erhält man das Pinoldibromid, welches durch Reduktion in der Kälte mit Zinkstaub und Eisessig Terpineol vom Smp. 35° liefert, wobei wir folgende Übergänge haben:



10. Das olefinische Terpen Myrcen, sowie die olefinischen Alkohole Geraniol und Linalool liefern Terpineol, wobei sowohl vom Myrcen, wie vom Geraniol aus zuerst Linalool gebildet wird, das alsdann in Terpineol vom Smp. 35° übergeht (vgl. diese Moleküle im ersten Bande).

Aus dem Mitgeteilten erkennen wir, daß es sehr viele Verbindungen gibt, die in ätherischen Ölen vorkommen und von denen aus wir die Terpineole gewinnen können. — Schließlich seien die Totalsynthesen erwähnt:

11. Tiemann (B. **28**, 2138) stellte das Terpineol dar, indem er das durch Totalsynthese zu gewinnende Methylheptenon benutzte, hieraus die Geraniumsäure und aus dieser das Citral und das Geraniol usw. darstellte.

12. Perkin (Soc. **85** [1904], 654) führte eine Totalsynthese des Terpineols vom Smp. 35° aus, indem er von dem durch Synthese zu erhaltenden δ-Ketohexahydrobenzoesäureester ausging; durch Behandlung mit Magnesium und Jodmethyl nach Grignard entsteht aus diesem der p-Oxyhexahydro-p-Toluylsäureester, dessen Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt wurde. Beim Kochen dieses halogenisierten Esters z. B. mit Pyridin resultierte ein ungesättigter Ester, welcher, abermals nach Grignard behandelt, Terpineol vom Smp. 35° ergab. (Formeln vgl. unter Terpineol vom Smp. 32°.) —

Das Terpineol vom Smp. 35° wurde, wenn auch nur im flüssigen Zustande, sehr früh gewonnen, und zwar vom Terpinhydrat aus, welches aus dem Pinen bzw. aus dem Limonendichlorhydrat zuerst dargestellt wurde; die Literatur vgl. unter Pinen beim Terpinhydrat und Terpineol. Den Chemikern Wiggers, List, Berthelot, Oppenheim, Tilden,

FLAWITZKY, BOUCHARDAT usw. verdanken wir die ersten Arbeiten über die Terpineole; sie haben zweifellos festgestellt, daß aus dem Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ durch Wasserabspaltung $C_{10}H_{18}O$ entsteht; ja FLAWITZKY hat in seiner exakten Arbeit aus den Pinenen sogar aktives Terpineol und aktives Limonen gewonnen. WALLACH nahm im Jahre 1885 die Arbeit über Terpineol auf; auch er hielt, da man immer von dem Terpineol sprach, das durch Wasserabspaltung aus Terpin usw. erhaltene Produkt für einheitlich; erst später wurde durch die Arbeiten von BOUCHARDAT und VOIRY festgestellt, daß es ein festes Terpineol gibt und daß dieses in dem gewöhnlichen, flüssigen Terpineol enthalten ist.

WALLACH (A. **230**, 251, 264, 271) läßt auf Terpinhydrat die verschiedensten wasserabspaltenden Reagentien einwirken und konstatiert, daß dabei unter Umständen Terpineol gebildet wird, daß daneben aber auch i-Limonen, Terpinolen und Terpinen entstehen; bald herrscht die eine, bald die andere Verbindung vor, je nachdem man längere oder kürzere Zeit, konzentrierte oder nichtkonzentrierte Reagentien einwirken läßt. W. findet für Terpineol: Sdp. 215—218° in Übereinstimmung mit früheren Angaben; es ist ungesättigt, da Brom absorbiert wird; der Sauerstoff ist in Hydroxylform vorhanden. Schon frühere Versuche hatten bewiesen, daß Terpin ein Glykol ist, so daß im Terpineol eine einwertige Alkoholgruppe des Terpins noch vorhanden sein muß.

KANONNIKOW (*Ж*. **1881**, 268; B. **14**, 1697) hatte bereits gefunden, daß das „linksdrehende" Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O$ besitzt: $d_{20} = 0{,}9188$, $n_A = 1{.}46033$; der Molekularrefraktionsüberschuß beträgt 2,6, so daß im Terpineol ein ungesättigter Alkohol vorliegt.

BOUCHARDAT und LAFONT (C. r. **102**, 171; C. **1886**, 213) berichten über die Synthese eines i-Terpineols und über die Einwirkung von Essigsäure auf Tereben, wobei sie zwei Monoacetate erhalten. Wir wissen heute, daß diese beiden Monoacetate zum Teil Terpinylacetat und Bornylacetat sind. so daß das Tetroceansystem des Pinens in beiden Fällen aufgesprengt wird; außerdem erhalten sie zwei Terpene (vgl. FLAWITZKY unter Pinen). — B. und L. (C. r. **102**, 1555; B. **19**, Ref. 698) lassen Eisessig auf Kautschin (i-Limonen) bei 100° 60 Stunden lang einwirken; sie erhalten dabei Terpineol, das sie Kautschinmonohydrat nennen und das bei — 50° fest wird. — B. und L. (A. ch. VI, **9**, 507; C. **1887**, 114) gewinnen bei der Einwirkung von Essigsäure auf französisches Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe, ferner Borneol und Terpineol. — BOUCHARDAT u. VOIRY (Bl. II, **47**, 870; A. ch. VI, **11**, 562; C. **1887**, 793) berichten ausführlich über das flüssige Terpineol, das erstarrte, als sie etwas Kautschinhydrat hineinbrachten: Smp. 30—32°, $d_0 = 0{,}952$, inaktiv, Sdp. 218°. B. und V. hatten das Terpin mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 1000) gekocht und durch sehr sorgfältiges Fraktionieren zwei Hauptanteile erhalten, 1. von 170—176° und 2. Sdp.$_{40}$ = 130—135°; letzterer erstarrte auf erwähntes Impfen hin. Die erste Fraktion hatte $d_0 = 0{,}898$—$0{,}902$; sie hielten diese Fraktion für ein Gemenge von $C_{10}H_{16}$ mit Terpineol: wir wissen heute, daß sie ein Gemenge von Terpenen mit Cineol ist.

BOUCHARDAT und VOIRY (C. r. **104**, 996) berichten weiter über Terpineol; im wesentlichen enthält diese Arbeit die soeben gebrachten Mitteilungen.

B. und V. (C. r. **106** [1888], 663; C. **1888**, 520) finden, daß in der von ihnen erhaltenen ersten Fraktion ein Bestandteil $C_{10}H_{18}O$ vorkommt, der ein Oxyd ist und den sie „Terpan" nennen (Cineol WALLACHS).

BRÜHL (B. **21**, 457) sieht das Terpineol als einen ungesättigten Alkohol an; ebenso WALLACH (A. **245** [1888], 196), indem er M. R. = 46,82 findet; ber. für $C_{10}H_{18}O$⌈= 46,88. —

In der Periode 1872—1887 hatten BOUCHARDAT und LAFONT das Terpineol im festen Zustande kennen gelehrt, während man bis zum Jahre 1872 wohl die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ vermutete, aber doch nicht streng bewiesen hatte. Die Alkoholnatur der Verbindung $C_{10}H_{18}O$, die man als Terpineol bezeichnete, war nicht von Hause aus selbstverständlich, da WALLACH zeigte, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Terpan auch eine andere Verbindung $C_{10}H_{18}O$ entsteht, von der wir wissen, daß sie ein Oxyd ist. Aber besonders durch die französischen Forscher war die Alkoholnatur außer jeden Zweifel gesetzt. Daß ein ungesättigter Alkohol vorlag, ergab sich einmal aus der Molekularrefraktion, sodann aus dem ganzen chemischen Verhalten.

Jedoch erst in der nächsten Periode, 1887 bis zur Gegenwart, in deren Anfang, wie erwähnt, BRÜHL und WALLACH die Natur des Terpineols als die eines ungesättigten Alkohols erhärteten, gelang es VOIRY, das feste Terpineol auch in der Natur nachzuweisen, und zwar im Cajeputöl (Bl. II, **50** [1888], 108), nachdem WEBER das Vorkommen des Terpineols bereits 1887 (A. **238**, 98) festgestellt hatte. V. berichtet: „Je rectifiai alors le produit huileux de la saponification, et j'obtins enfin un liquide épais, visqueux, qui cristallise en magnifiques cristaux identiques à ceux du terpinélol retiré du terpinol." Dieses Terpineol war inaktiv; aber auch die optisch aktiven, festen Terpineole wurden alsbald in ätherischen Ölen aufgefunden.

Nachdem schließlich im Jahre 1895 von WALLACH (B. **28**, 1773) und von SEMMLER und TIEMANN (B. **28**, 1778) gleichzeitig die Konstitution des Terpineols als p-Menthenol(8) bewiesen worden war, gelang es, auch das Vorkommen des festen Terpineols sowohl in der d-, als auch in der l-Modifikation und im inaktiven Zustande in einer ganzen Anzahl ätherischer Öle nachzuweisen. Das Vorkommen des Terpineols vom Smp. 35° in den ätherischen Ölen, die Stammpflanzen nach den natürlichen Pflanzen geordnet, ist folgendes:

Pinaceae.

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) konnten SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 34) bisher nur d-Terpinylester nachweisen, durch dessen Verseifung d-Terpineol vom Smp. 35° gewonnen wurde; ausgeschlossen erscheint es aber nicht, daß sich auch freies Terpineol, wenn auch in geringen Mengen, im Öle findet.

Zingiberaceae.

Das ätherische Öl der Ceylon-Cardamomen (*Elettaria major* Sm. bzw. *E. Cardamomum* var. β Flück.) wurde von WEBER (A. **238** [1887], 98) untersucht und in ihm Terpene, darunter Terpinen sowie Terpineol gefunden; letzteres ist auch in geringer Menge verestert in dem Öle vorhanden; jedenfalls dürfte es sich um d-Terpineol gehandelt haben.

Das Malabar-Cardamomenöl (*Elettaria Cardamomum* White und Matton) erhielten SCH. u. Co. (SCH. **1897**, II, 8) in einer Ausbeute von 2,14 %; der Geruch des Öles ist nur wenig verschieden von dem des eben erwähnten Cardamomenöls: $d = 0{,}943$, $\alpha_D = 34^0 52'$, V. Z. = 132; es sind Acetate vorhanden; in den niedrig siedenden Anteilen wurde Cineol, aber kein Terpinen gefunden. Die höher siedenden Anteile schmolzen nach wiederholtem Umkristallisieren bei 35—37° und erwiesen sich als d-Terpineol. Der Drehungswinkel (100 mm) wurde mit dem im überschmolzenen Zustande sich befindenden Körper bei 21° bestimmt und betrug + 83° 31'; das Terpineol wurde identifiziert durch Überführung in das bei 78—79° schmelzende Dipentendijodhydrat und durch das Phenylurethan vom Smp. 112—113°; der Gehalt an d-Terpineol ist nur gering. — 1898 hat PARRY (Pharm. Journ. IV, **9** [1899], 105) das offizinelle Malabar-Cardamomenöl untersucht; er fand darin ebenfalls Terpineol.

Aristolochiaceae.

Im kanadischen Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense*) wurden von POWER und LEES (Soc. **81** [1902], 59) 12 Bestandteile festgestellt, unter denen sich auch l-Terpineol befindet, das im festen Zustande abgeschieden wurde. Der Gesamtgehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ wurde zu 34,9 % ermittelt, der Gehalt an Estern zu 27,5 %, so daß 13,3 % Alkohole als nicht verestert vorhanden sind.

Magnoliaceae.

Nach TARDY (Thèse pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris [**1902**], S. 22) soll auch im Sternanisöl Terpineol vorhanden sein, jedoch wird weiter nichts als der Sdp. 216—218° angegeben.

Monimiaceae.

TARDY (Journ. Pharm. Chim. VI, **19** [1904], 132) untersuchte das Boldoblätteröl (*Peumus Boldus*) und wies in der von 215—220° übergehenden Fraktion des Öles i-Terpineol nach.

Lauraceae.

Im gewöhnlichen Kampferöl (*Laurus Camphora* L.) fanden SCH. u. Co. (SCH. **1888**, I, 9; **1889**, I, 8; **1903**, II, 39) Terpineol. Dieser Alkohol war vielfach übersehen worden, da in seiner Nähe Kampfer und Safrol sieden; 600 g einer Kampferölfraktion, deren Siedepunkt unterhalb derjenigen des Safrols lag, wurde wiederholt fraktioniert und schließlich eine Fraktion $Sdp._{10} = 98—103^0$ mit Hydroxylamin behandelt; das nicht

in Reaktion getretene Öl wurde vom Kampferoxim mittels Wasserdampf getrennt. Fraktionen 216—218°, 218—219°, 219—221° erstarrten kristallinisch, Smp. 34—35°, $d_{15} = 0{,}9391$, $\alpha_D = -2°45'$ (20 mm-Rohr), $Sdp._{9-10} = 99—100°$, wonach l-Terpineol vorlag, das durch das Phenylurethan vom Smp. 112° und durch das Nitrolpiperidid vom Smp. 158 bis 159° charakterisiert wurde. — In einem ätherischen Öl, das aus den Blättern von *Laurus Camphora* in einer Ausbeute von 0,52% gewonnen worden war, konnten Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 84) ebenfalls l-Terpineol nachweisen neben Pinen, Kampfen und großen Mengen von Cineol; das Terpineol schmolz bei 35° usw. Es war aus dem unter 4 mm Druck oberhalb 76° übergegangenen Anteilen schließlich eine Hauptfraktion vom $Sdp._5 = 85—86°$ ($\alpha_D = -58°23'$), die etwa 10% des Rohöls betrug, erhalten worden.

Aus der Rinde der Lauracee *Cinnamomum Culilawan* Bl. wird zu ca. 4% ein ätherisches Öl vom Volumgewicht 1,051 erhalten, welches als Hauptbestandteil Eugenol aufweist, ferner Methyleugenol. „Die bei 10 mm Druck von 100—125° siedende Fraktion enthält möglicherweise Terpineol" (G. u. H., S. 510).

In dem Kuromojiöl (*Lindera sericea* Bl.) konnte Kwasnik (Ar. **230** [1892], 265) neben d-Limonen und Dipenten d-Terpineol und l-Carvon nachweisen, charakterisiert durch das bei 109,5° schmelzende Phenylurethan und das Dipentendichlorhydrat vom Smp. 50—51°; allerdings wurde das Terpineol nur in flüssigem Zustande gewonnen.

Das ätherische Öl aus der Rinde von *Ocotea usambarensis* Engl., das mit unvollkommenen Apparaten zu ca. 0,15% gewonnen wird, ist dünnflüssig, von gelber Farbe und besitzt einen starken Geruch nach Cineol; $Sdp._{10} = 50—160°$, $d_{20} = 0{,}913$, $n_D = 1{,}476$, $\alpha_D = -11°12'$, S.Z. = 1,2, E.Z. = 12,5; es wurde von Schmidt und Weilinger (B. **39** [1906], 653) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Nach dieser besteht das Öl aus 1% Myristinaldehyd (Smp. des Semicarbazons 100—101°), der damit zum ersten Male in einem ätherischem Öle nachgewiesen wurde, 40% Cineol, 40% l-Terpineol, 10% Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ bzw. $C_{15}H_{26}$, 4% Estern, Spuren eines Ketons (Semicarbazon, Smp. 197°) und geringen Mengen Terpenen.

Rutaceae.

Im süßen Pomeranzenschalenöl stellte Stephan (J. pr. II, **62** [1900], 530; vgl. auch Sch. **1900**, II, 26) d-Terpineol fest, welches darin zum Teil verestert und zum Teil im freien Zustande vorkommen dürfte: Smp. 38—40°, $d_{15} = 0{,}938$, $n_{D_{20}} = 1{,}48102$, Sdp. 219—221°, $\alpha_D = +89°15'$. Es gab ein Nitrolpiperidid vom Smp. 154—155° und Phenylurethan vom Smp. 111—112°.

Die Hauptmenge des Mandarinenöls (*Citrus madurensis* Loureiro) besteht nach Sch. u. Co. (Sch. **1901**, II, 35) aus d-Limonen, „außerdem sind in demselben kleinere Mengen von Dipenten, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool und Terpineol enthalten."

Im Citronenöl wurde ebenfalls von SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 35) Terpineol, und zwar in der l-Modifikation, gefunden. Aus einem Nachlauf aus 3 kg Citronenöl wurden die Aldehyde entfernt, der Rest destillierte unter 7—8 mm Druck schließlich von 86—100°, bei gewöhnlichem Druck bei 215—225°, erstarrte jedoch nicht, auch nicht nach dem Impfen; Fraktion 218—221° zeigte $d = 0{,}9150$, $\alpha_D = -2°55'$; Fraktion 221—225° zeigte schließlich: $d = 0{,}9190$, $\alpha_D = -3°47'$. Beide Fraktionen ergaben ein Phenylurethan vom Smp. 110°.

Im Petitgrainöl konnte von SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 68) d-Terpineol konstatiert werden: Fraktion 217—221° wurde in der Kälte fest, $d = 0{,}9286$, $\alpha_D = +30°56'$, Smp. 34°; das daraus dargestellte Phenylurethan schmolz bei 112°.

Im Orangenblütenöl fanden HESSE und ZEITSCHEL (J. pr. II, **66**, 497) d-Terpineol (Sdp.$_{25}$ = 115—116°, Smp. 34,5—35°, $d_{15} = 0{,}94$, $\alpha_D = +31°30'$; das Phenylurethan schmolz bei 111°); das d-Terpineol kommt hier neben l-Linalool vor. — SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 62) und WALBAUM und HÜTHIG (J. pr. II, **67** [1903], 318) konstatierten ebenfalls d-Terpineol im Neroliöl. — Aus dem südamerikanischen Orangenblütenöl, wahrscheinlich aus den Blättern und Blüten der bitteren Orange destilliert, wurden Fraktionen gewonnen (UMNEY und BENNETT, Pharm. Journ. **72** [1904], 217), die stark nach Terpineol rochen, jedoch konnte dieser Alkohol nicht im festen Zustande erhalten werden.

Über die Zusammensetzung eines destillierten Limettöls berichten BURGESS und PAGE (Soc. **85** [1904], 414); wahrscheinlich lag ihnen westindisches Öl vor. Durch Fraktionierung wurden Anteile vom Sdp.$_{17}$ = 100 bis 105° erhalten, die hauptsächlich aus l-Terpineol vom Smp. 35° bestanden, $d_{15} = 0{,}941$, $\alpha_D = -20°$, $n_{D_{20}} = 1{,}4829$, Sdp.$_{762}$ = 214°; außerdem soll ev. ein isomeres flüssiges Terpineol von etwas niedrigerem Siedepunkt vorhanden sein, welches der eigentliche Geruchsträger des Öles sei.

Burseraceae.

Bei der Untersuchung verschiedener Linaloëöle stellten SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 56 und **1905**, II, 44) fest, daß es neben linksdrehenden auch rechtsdrehende Öle gibt. Bereits früher (SCH. **1900**, II, 42) konnte ermittelt werden, daß in dem Öle d-Terpineol enthalten ist, und zwar wurden in einer Fraktion vom Sdp.$_{18}$ = 118—121° 10% l-Linalool, 30% Geraniol und 60% d-Terpineol konstatiert; letzteres schmolz bei 35°, $d_{15} = 0{,}9385$, $n_{D_{18}} = 1{,}48093$, $[\alpha]_{D_{20}} = +29°45'$. Die alkoholischen Bestandteile des untersuchten Linaloëöls setzten sich zusammen aus 90% Linalool, 6,5% Terpineol und 3,5% Geraniol. Später (SCH. **1905**, II, 46) wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß im rechtsdrehenden Linaloëöl neben d-Linalool l-Terpineol vorkommt, während früher neben l-Linalool d-Terpineol gefunden wurde. Es sei daran erinnert, daß das Linalool bei dem Übergang in Terpineol die Drehung wechselt. — Außer dem Linalool und Terpineol wurden auch Geraniol und Nerol aus Linaloëöl abgeschieden.

Myrtaceae.

VOIRY (C. r. **106** [1888], 1538; Bl. II, **50** [1888], 108; C. **1888**, 429) fand im Cajeputöl (*Melaleuca Leucadendron* L.) neben Cineol als zweiten Hauptbestandteil das feste Terpineol, welches auch als Ester in dem Öl enthalten ist. — SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 7) konnten ebenfalls aus der zwischen 215° und 220° siedenden Fraktion des Cajeputöls durch starkes Abkühlen festes Terpineol vom Smp. 33—34° gewinnen; es war inaktiv.

Auch im Niaouliöl (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.) wurde von VOIRY (Thèse de l'École de Pharmacie de Paris, **1888**) Terpineol nachgewiesen. Der Hauptbestandteil des Öles wird von 66% Cineol ausgemacht; außerdem finden sich darin d-Pinen und ev. l-Limonen. Ca. 30% sollen kristallisiertes Terpineol sein bzw. dessen Valeriansäureester (vgl. auch BERTRAND, Bl. III, **9** [1893], 432 und C. r. **116** [1893], 1070).

In dem ätherischen Öl von *Melaleuca uncinata* R. Br. stellten SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 44) Cineol fest. „Die höchstsiedenden Anteile bestehen wahrscheinlich aus Terpineol".

Umbelliferae.

Obwohl das Liebstocköl (*Levisticum officinale* Koch) seit sehr langer Zeit dargestellt wird und im Gebrauche ist — so wird es bereits in der Taxe der Stadt Frankfurt a. Main vom Jahre 1587 erwähnt —, ist es doch erst verhältnismäßig spät chemisch untersucht worden. Als einer der Hauptbestandteile wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1897**, I, 27 und **1897**, II, 9) festes Terpineol nachgewiesen, $\alpha_D = + 79^0 18'$; das Phenylurethan schmolz bei 112°, das Dijodhydrat bei 77—78°.

Labiatae.

W. BILTZ (B. **32** [1899], 995) stellt im Majoranöl (*Origanum Majorana* L.) d-Terpineol fest.

Rubiaceae.

Das Gardeniaöl wurde von PARONE (Boll. Chim. Farm. **41**, 489; C. **1902**, II, 703) untersucht und darin außer Benzyl- (Hauptbestandteil), Styrolylacetat, Linalool, Linalylacetat und Anthranilsäuremethylester auch Terpineol aufgefunden.

Valerianaceae.

Im Baldrianöl (*Valeriana officinalis*) soll in der unter 50 mm Druck bei 132—140° siedenden Fraktion Terpineol vorkommen, das aber nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden konnte (vgl. G. u. H., S. 867).

Im Kessoöl (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) ist die Gegenwart von d-Terpineol von BERTRAM und GILDEMEISTER (Ar. **228** [1890], 492) wahrscheinlich gemacht worden, das Terpineol wurde aber nicht im festen Zustande abgeschieden.

Compositae.

Das ätherische Öl von *Erigeron canadensis* L. wird zu 0,2—0,4% aus dem frischen Kraut gewonnen und besteht zum größten Teil aus d-Limonen

(POWER, Pharm. Rundsch., N. Y. **5** [1887], 201). — HUNKEL (Pharm. Rundsch. **13**, [1895], 137) erhielt aus einer von 205—210° siedenden Fraktion ein Nitrosochlorid, das ein Nitrolpiperidid vom Smp. 159—160° lieferte; aber auch dieses Terpineol, das rechtsdrehend ist, konnte bisher nicht im festen Zustande abgeschieden werden. — Vgl. die Untersuchungen von RABAK (Pharm. Rev. **23** [1905], 81).

Aus den Angaben über Vorkommen des Terpineols ersehen wir, daß es als d-Terpineol im festen Zustande aus dem Cypressen-, Malabar-Cardamomen-, Petitgrain-, Neroli-, Pomeranzenschalen-, l-Linaloë- und Liebstocköl abgeschieden worden ist, als festes l-Terpineol dagegen aus dem Kampfer-, Kampferblätter-, Niaouli-, Limett- und d-Linaloëöl; festes i-Terpineol wurde im Cajeputöl konstatiert. Die übrigen oben angeführten Vorkommen beziehen sich auf flüssiges Terpineol; in den meisten Fällen wurden allerdings Derivate des Terpineols vom Smp. 35° gewonnen, aber es ist doch nicht ausgeschlossen, daß diesem auch das Terpineol vom Smp. 32° beigemengt ist, wenn ich auch der Ansicht bin, daß sich dieses Terpineol nur vereinzelt finden dürfte, da das Terpin bisher sehr selten in Ölen angetroffen worden ist, anderseits die Wasseranlagerung an die doppelte Bindung im Ringe schwierig vor sich zu gehen scheint.

Zur Abscheidung des Terpineols, sei es aus natürlich vorkommenden Quellen, oder aus künstlich dargestelltem Material, bedienen wir uns der fraktionierten Destillation, und zwar muß diese wiederholt sorgfältig durchgeführt werden. Die unter gewöhnlichem Druck bei 215—220° siedenden Anteile werden alsdann stark abgekühlt und mit einem Terpineolkristall geimpft. Auf chemischem Wege läßt sich das Terpineol als tertiärer Alkohol sehr schwer in reinem Zustande isolieren, da die gebildeten Ester sehr dazu neigen, ungesättigte Terpene, namentlich i-Limonen, zu bilden; am besten dürfte sich zur Abscheidung das Phenylurethan eignen.

Physik. Eig. des Δ^1-p-Menthenols(8) (Terpineol vom Smp. 35°). Über die physikalischen Daten vgl. das bereits beim Vorkommen Mitgeteilte. STEPHAN (J. pr. II, **60** [1899], 249) gibt an:

	Terpineol aus Geraniol	Krist. Terpineol aus Cajeputöl
Spez. Gew. bei 15°	0,938	0,935—0,940
Schmelzpunkt	34—35°	35°
Sdp.$_{757}$	218—219°	218°
$n_{D_{20}}$	1,48186	1,48084
α_D	± 0	± 0

STEPHAN (J. pr. II, **58**, 111) beobachtet für d-Terpineol aus l-Linalool: Smp. 33—35°, Sdp.$_{10}$ = 103—104°, Sdp.$_{760}$ = 216—218°, d_{15} = 0,936,

$[\alpha]_{D_{20}} = + 16^0 12'$; für l-Terpineol (J. pr. II, **58**, 119): Smp. 35°, Sdp. 218—219°, $d_{20} = 0{,}938$, $[\alpha]_{D_{20}} = - 9^0 46'$, $n_D = 1{,}48054$.

Stephan (J. pr. II, **62**, 530) für d-Terpineol aus Pomeranzenschalenöl: Smp. 38—40°, $Sdp._{760} = 219—221^0$, $n_{D_{18}} = 1{,}48322$, $d_{15} = 0{,}938$, $[\alpha]_D = + 95^0 9'$.

Hesse und Zeitschel (J. pr. II, **66**, 497) für d-Terpineol aus Orangenblütenöl: $Sdp._{25} = 115—116^0$, $d_{15} = 0{,}940$, $\alpha_D = + 31^0 30'$.

Flawitzky (B. **20**, 1957) für d-Terpineol aus rechtsdrehendem Pinen und alkoholischer Schwefelsäure usw.: Sdp. 213,7—217,7°, $d_0 = 0{,}9335$. Dieses Terpineol muß jedoch noch Limonen enthalten haben; vgl. auch das l-Terpineol von Flawitzky (B. **12**, 2354).

Ertschikowsky (Ж. **28**, 132) findet für l-Terpineol aus Pinen, Eisessig und Zinkchlorid usw.: Smp. 32°, Sdp. 215—218°; vgl. auch E. (B. **29**, 887), wo er $[\alpha]_D = 117{,}5^0$ beobachtet.

Stephan und Helle (B. **35** [1902], 2149) für i-Terpineol aus Terpinhydrat usw.: $Sdp._{752} = 218{,}8—219{,}4^0$, $Sdp._{10} = 98—99^0$, $d_{15/15} = 0{,}939$, $n_{D_{20}} = 1{,}48132$. — Sch. u. Co. (Sch. **1901**, I, 79) für künstlich dargestelltes, flüssiges Handelsterpineol: optisch inaktiv, $d_{15} = 0{,}940$, Sdp. 218—220°.

Godlewsky (Ж. **31**, 203; C. **1899**, I, 1241) für l-Terpineol aus Terpentinöl mittels alkoholischer Schwefelsäure dargestellt: Smp. 34°, $[\alpha]_D = - 95^0 28'$ (in Alkohol) bei $c = 21{,}4568$.

Als ältere Beobachtung vgl. das Brechungsvermögen bei Gladstone (Soc. **49**, 623) und Kanonnikow (B. **14**, 1697).

Louginine (A. ch. VI, **18**, 394) bestimmt die Mol.-Verbrennungswärme zu 1473,2 Kal.

Über die Geschwindigkeit der Esterbildung vgl. Dobrochotow (Ж. **27**, 344) und Panoff (C. **1903**, I, 1128): Esterif.-Geschw. = 0,00043.

Über das kryoskopische Verhalten des Terpineols vergleiche Biltz (Ph. Ch. **27**, 542); es zeigt vollkommen den Charakter eines tertiären Alkohols.

Über die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Absorption vgl. Drude (Ph. Ch. **23**, 310 und B. **30**, 957).

Aus den physikalischen Daten ergibt sich, daß das tertiäre Terpineol mit der doppelten Bindung in der Seitenkette etwas niedriger siedet als das isomere sekundäre Dihydrocarveol, daß es dagegen ein höheres Volumgewicht besitzt als letzteres. Der Siedepunkt dürfte unter 760 mm bei 217—218° liegen. Die optische Aktivität schwankt. Die höchste Rechtsdrehung eines natürlich vorkommenden Terpineols (Pomeranzenschalenöl) betrug $+ 95^0 9'$, während die höchste Linksdrehung zu $- 27^0 20'$ im d-Linaloeöl beobachtet wurde; künstlich dargestelltes l-Terpineol (Ertschikowski, Ж. **28** [1896], 132) zeigte $- 117{,}5^0$.

Physiol. Eig. des Δ^1-p-Menthenols (8). Reines kristallisiertes Terpineol zeigt einen sehr schwachen Geruch, so daß der dem „flüssigen Terpineol" des Handels anhaftende Geruch größtenteils von Isomeren des festen Terpineols, Smp. 35°, herrühren dürfte.

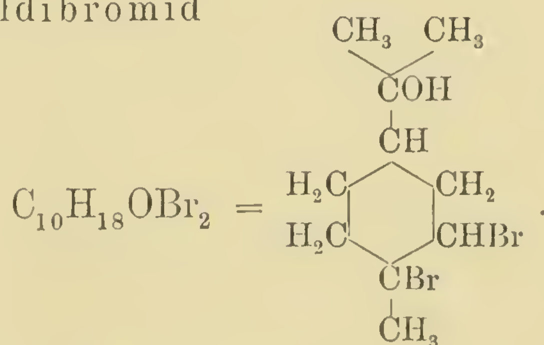
Über das pharmakologische Verhalten des Terpineols vom Smp. 35° vgl. MATZEL (Diss. Halle **1905**).

Chem. Eig. des Δ^1-p-Menthenols(8). Das chemische Verhalten dieses Terpineols wird besonders durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung im Molekül, sowie einer tertiären Hydroxylgruppe bedingt. An Terpineol lagern sich Halogene und Halogenwasserstoffsäuren und NOCl an, ferner läßt es sich leicht oxydieren und als tertiärer Alkohol spaltet es leicht Wasser ab, so daß Phtalestersäuren usw. schwer zu erhalten sind, weshalb man die Ester des Terpineols wenig studiert hat, während bei den bisher besprochenen sekundären Alkoholen, wie Borneol, Menthol, Tanacetylalkohol usw. die dargestellten Ester einen großen Teil unserer Kenntnis von der Chemie der betreffenden Moleküle ausmachen. Selbstverständlich haben wir es auch hier mit keinen analogen Ketonen usw. unter den Oxydationsprodukten zu tun.

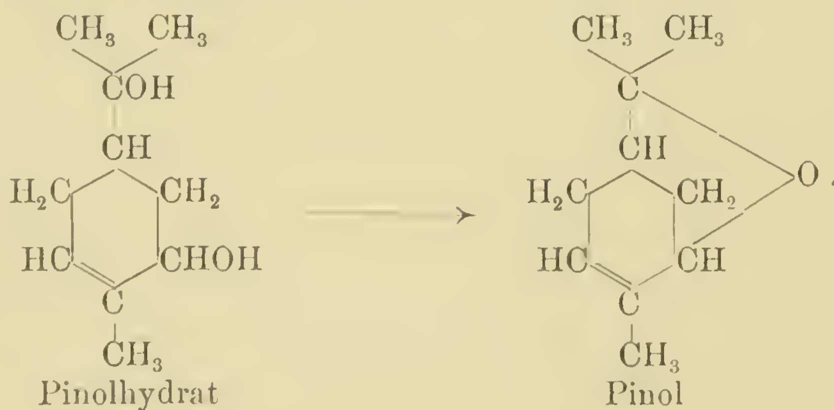
Reduzieren wir das Terpineol, so läßt sich nach SEMMLER mit Zinkstaub im Einschmelzrohr dem Terpineol Sauerstoff entziehen und es entsteht dabei Δ^1-p-Menthen; gleichzeitig aber findet Wasserabspaltung statt und es tritt Limonen usw. auf. Eine vollständige Reduktion zu p-Menthan führten HALLER und MARTINE (C. r. **140** [1905], 1298) aus, indem sie mit reduziertem Nickel im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur reduzierten. — Zum Dihydroterpineol dürfte man nach v. BAEYER (B. **26**, 2561) vom Terpineolmethyläther aus durch HJ-Anlagerung, Reduktion usw. gelangen (vgl. unten).

Halogene und Halogenwasserstoffsäuren addiert Terpineol glatt. Versuche mit der Anlagerung von Chlor hat man weniger ausgeführt als solche mit Brom.

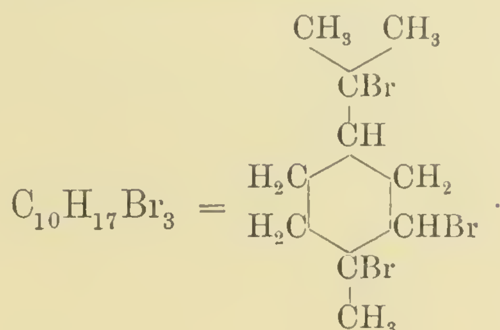
Terpineoldibromid



erhielt WALLACH (A. **277** [1893], 113), als er Terpineol in Eisessiglösung mit Brom versetzte, als schweres Öl; mit Silberoxyd entsteht aus diesem Dibromid Pinolhydrat und Pinol:



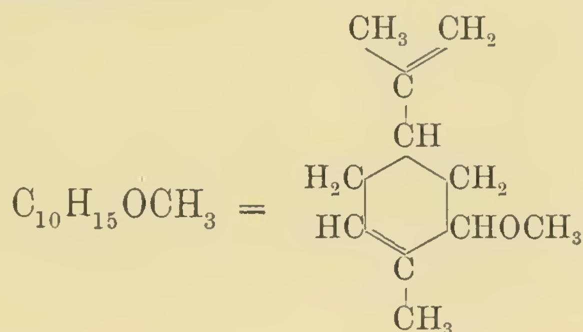
Tribrom-1, 2, 8-p-Menthan



$C_{10}H_{17}Br_3$ =

Dieses Tribromid gewann v. Baeyer (B. **27** [1897], 440), als er das Terpinoldibromid mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelte. Aus diesem Tribromid stellte alsdann v. Baeyer i-Limonentetrabromid vom Smp. 124° her, indem er das Tribromid in Eisessiglösung mit 2 Atomen Brom versetzte. Wir müssen uns, wenn wir nicht Wasserstoffsubstitution in der CH_3-Gruppe des Isopropyls annehmen wollen die Reaktion so erklären, daß sich zunächst Bromwasserstoff abspaltet und daß sich alsdann sofort Brom addiert.

Carveolmethyläther



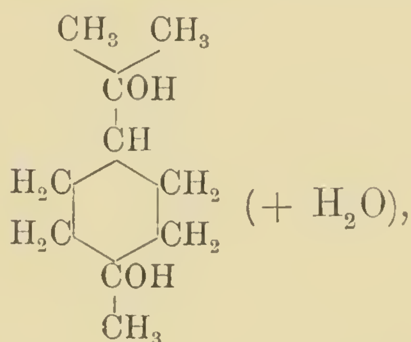
$C_{10}H_{15}OCH_3$ =

stellte Wallach (A. **281** [1894], 141) dar, als er das Tribromid mit Natriummethylat behandelte: $d_{20} = 0{,}911$, $n_D = 1{,}4841$, Sdp. 208—212°; dieser Äther ist identisch mit dem aus dem Limonentetrabromid (vgl. dieses) gewonnenen, da er durch Oxydation mit Chromsäure i-Carvon liefert.

Durch Halogenwasserstoff läßt sich das Terpineol in die i-Limonendihalogenhydrate überführen; so entsteht mit Salzsäure das bei 50° schmelzende trans-i-Limonendichlorhydrat, mit HBr das bei 64° schmelzende trans-i-Limonendibromhydrat, mit HJ das bei 77—78° schmelzende Dijodhydrat (vgl. diese Dihalogenhydrate unter Limonen). Die Monohalogenhydratverbindungen, welche dem Terpineol entsprechen, lassen sich auf diese Weise nicht in reinem Zustande gewinnen, da das gleichzeitig entstehende Wasser auch Halogenwasserstoff an die doppelte Bindung des Kerns anlagert und die Monohalogenhydratverbindungen nur in ganz trocknen Lösungen z. B. aus dem Limonen entstehen. Das Dijodhydrat $C_{10}H_{16}J_2$ vom Smp. 77° eignet sich zum schnellen Nachweis von Terpineol (Wallach, A. **230** [1885], 264), indem man die vorliegende Fraktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure schüttelt.

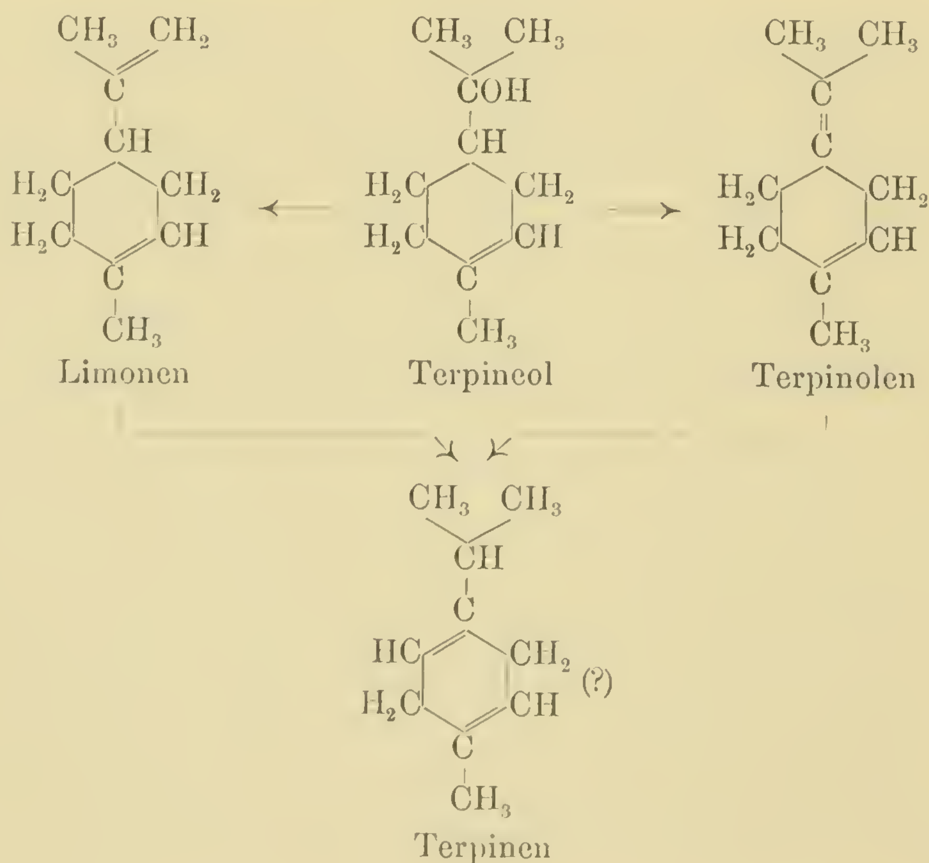
Verhalten des Δ^1-p-Menthenols(8) gegen wasseranlagernde und -abspaltende Mittel. Wie eben erwähnt, geht das Terpineol mit Halogenwasserstoffsäuren in i-Limonenverbindungen über; hierbei müssen wir wenigstens in vielen Fällen annehmen, daß zunächst Wasser abgespalten, alsdann die Halogenwasserstoffsäure angelagert wird. Durch verdünnte Säuren, welche im allgemeinen zunächst Wasser anlagernd wirken, entsteht aus dem Terpineol das

Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ bzw. Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3$ =



und zwar besonders, wenn man (Tiemann und Schmidt, B. **28** [1895], 1781) Terpineol mit verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. — Aus dem Terpinhydrat lassen sich Pinol, Pinolhydrat, Pinolglykol usw. darstellen, Verbindungen, die auch, wie wir oben sahen, aus dem Terpineoldibromid erhältlich sind.

Bei längerer Einwirkung der Säuren entsteht aus dem primär gebildeten Terpin bzw. Terpinhydrat wiederum Terpineol, welches seinerseits alsdann Wasser abspaltet und direkt entweder i-Limonen oder Terpinolen gibt, während diese beiden Terpene als Endprodukt Terpinen liefern, so daß wir folgende Übergänge haben:



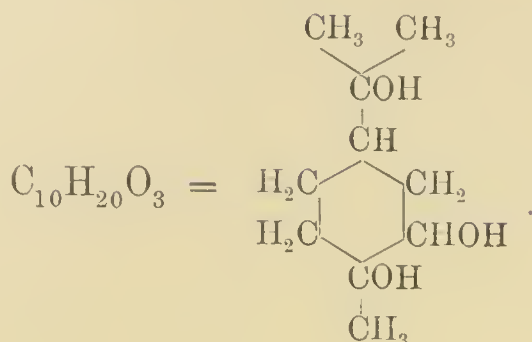
Über die weiteren Derivate dieser Terpene vgl. diese selbst. Diese Umwandlung des Terpineols in die einzelnen Terpene hat besonders WALLACH (A. **230** [1885], 225ff.) studiert. Je nachdem man Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Kaliumdisulfat usw. in verdünnterem oder konzentrierterem Zustande anwendet, entsteht das eine oder andere Terpen, oder auch Cineol. Kaliumdisulfat bildet hauptsächlich i-Limonen, während Phosphorsäure neben geringen Mengen Terpinen und Cineol hauptsächlich Terpinolen liefert, und Oxalsäure unter Wasserabspaltung ebenfalls viel Terpinolen gibt (vgl. WALLACH, A. **275** [1893], 104 und v. BAEYER, B. **27** [1894], 447). Besonders viel Terpinolen entsteht, wenn 1 Teil Terpineol mit 1 Teil wasserfreier Ameisensäure (WALLACH, A. **291**, 361) behandelt wird. Auch beim Erhitzen des Terpineols im Autoklaven mit Wasser entsteht Terpinolen neben anderen Terpenen. Immer müssen wir im Auge behalten, daß sich als Endprodukt der Einwirkung aller wasserentziehenden Mittel aus dem Terpineol Terpinen bildet, und daß man Terpinolen besonders nur dann erhält, wenn dieses Terpen durch Wasserdampf schnell der weiteren Einwirkung der Säure entzogen wird.

Auch bei der Einwirkung organischer einbasischer Säuren, Säureanhydride usw. erhalten wir als Endprodukte Terpene, während als Zwischenprodukte Ester entstehen; aus diesem Grunde läßt sich Terpineol beim Kochen z. B. mit Essigsäureanhydrid auch nicht vollkommen verestern, sondern es entstehen immer Terpene in größerer oder geringerer Menge (vgl. SCH. **1897**, II, 69 und GINZBERG, C. **1897**, II, 417; LAFONT, A. ch. VI, **15**, 211; DOBROCHOTOW, Ж. **27**, 344; FLAWITZKY, Ж. **12**, 59).

Bei der Oxydation des Terpineols mit Salpetersäure erhalten wir im wesentlichen Terpenylsäure und Terebinsäure, ebenso mit Chromsäuregemisch; dieselben Oxydationsprodukte liefert auch, wie wir später sehen werden, das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Smp. 63° (TIEMANN und MAHLA, B. **29** [1896], 2616). Wir erkennen einen wesentlichen Unterschied hierin von dem Pinen, aus welchem doch Terpineol durch Salpetersäure bzw. Chromsäure gebildet werden kann. Es ist jedoch, wie beim Pinen erörtert wurde, die Bildung der bei der Oxydation mit genannten Oxydationsmitteln erhaltenen Toluyl- bzw. Terephtalsäure zweifellos darauf zurückzuführen, daß sich bei der Oxydation unter Sprengung des Vierringes Pinolhydrat bildet, welches seinerseits leicht in Cymol umgewandelt werden kann, während die Umwandlung des Terpineols und Terpinolens in Cymol nicht leicht vor sich geht, d. h. mit anderen Worten, solange wir nur zwei doppelte Bindungen haben, während aus dem Pinolhydrat leicht ein Körper mit drei doppelten Bindungen entsteht, also der Übergang in das beständige Cymol leicht bewirkt werden kann. Deshalb liefern auch die Terpene, welche zwei doppelte Bindungen im Kern haben, bei dieser Oxydation leicht Benzolderivate, wie z. B. Terpinen und n-Phellandren.

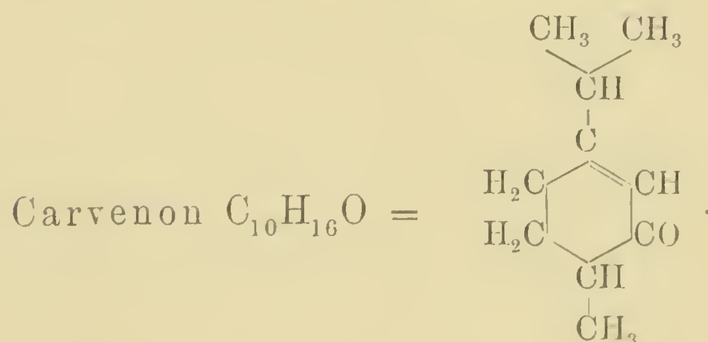
Anders verläuft die Oxydation mit Kaliumpermanganat, indem hierbei die Zwischenprodukte, die zur Terpenyl- bzw. Terebinsäure führen, gefaßt werden können.

Trioxy-1, 2, 8-p-Menthan



WALLACH (A. **275** [1893], 151) oxydiert kristallisiertes Terpineol mit verd. $KMnO_4$-Lösung und erhält als indifferentes Oxydationsprodukt ein unter 11 mm Druck von 170—180° siedendes Öl, welches allmählich erstarrt; Smp. 121—122°, Sdp. oberhalb 300°. Dieselbe Verbindung wurde von v. BAEYER u. VILLIGER (B. **32**, 3633) erhalten, als sie „Carosches Reagens" (11 g konz. H_2SO_4 und 10 g Kaliumpersulfat) mit Terpineol verrieben und mit Eis auf 50 ccm auffüllten. — Bei der Prüfung der Dehydratisierungserscheinungen erhält GINZBERG (C. **1897**, II, 417) aus diesem Glycerin einen Triacetylester $C_{10}H_{17}(OC_2H_3O)_3$, Sdp.$_{20}$ = 193—195°, der bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich zu einem $\Delta^{8(9)}$-p-Menthan-1, 2-diol-diacetylester zersetzt; sobald nämlich eine Hydroxylgruppe einer zweiten im Kern benachbart steht, findet die Dehydratation schwieriger statt, während eine Hydroxylgruppe sonst leicht im Kern unter Wasserabspaltung austritt. — Aktives, und zwar l-Terpineol ($[\alpha]_D = -95° 28'$) liefert nach ERTSCHIKOWSKY (Ж. **28**, 132; C. **1899**, I, 541) aktives Glycerin, welches bei weiterer Oxydation aktives Ketolakton und aktive Terpenylsäure liefert (GODLEWSKY, Ж. **31**, 203; C. **1899**, I, 1241; v. BAEYER und BAUMGÄRTEL, B, **31**, 3210) nehmen an, daß sich erst Ketoterpin und daraus das Ketolakton bildet. Über stereoisomere Trioxymenthane siehe G. WAGNER (Ж. **31** [1899], 16). — Durch Wasserabspaltung aus dem Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ erhält WALLACH das

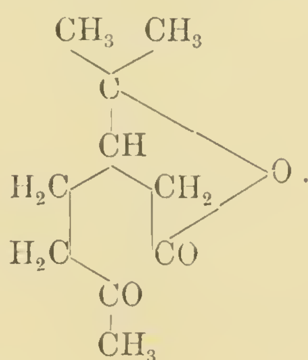
Cymol $C_{10}H_{14}$ (A. **277** [1893], 110): Sdp. 175°, $d_{19} = 0{,}861$, $n_D = 1{,}4926$, gibt oxydiert p-Oxypropylbenzoesäure. — Außerdem entsteht bei der Wasserentziehung aus dem Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$, wenn nicht drei, sondern nur zwei Moleküle Wasser abgespalten werden, das



Wir müssen bei dieser Wasserabspaltung annehmen, daß sie zwischen den beiden Hydroxylen im Kern so vor sich geht, daß primär ein un-

gesättigter Alkohol entsteht, der die Hydroxylgruppe an das ungesättigte Kohlenstoffatom gebunden enthält, worauf die Verschiebung zur Ketogruppe statthat; außerdem muß die Verschiebung der doppelten Bindung aus der Seitenkette in den Kern erfolgen, wenn wir nicht intermediäre Dreiringbildung annehmen wollen. Zur Darstellung des Cymols und Carvenons verfährt W. (a. a. O., S. 110) derartig, daß er je 100 g $C_{10}H_{20}O_3$ in 200 g H_2O löst und die Lösung unter Zusatz von 400 ccm verd. Schwefelsäure erwärmt (1 Teil H_2SO_4 zu 2 Teilen H_2O). Das Carvenon zeigt folgende Eigenschaften (a. a. O., S. 122): Sdp. 231—233°, $d_{20} = 0{,}929$, $n_D = 1{,}48197$. Über die Oximbildung, sowie die übrigen Eigenschaften und Reaktionen des Carvenons, sowie über seine Konstitution usw. vgl. unter Dihydrocarvon, aus welcher Verbindung es durch Invertierung entsteht. Vom Carvenon aus kommen wir durch Reduktion zum Tetrahydrocarveol.

Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Smp. 62—63°

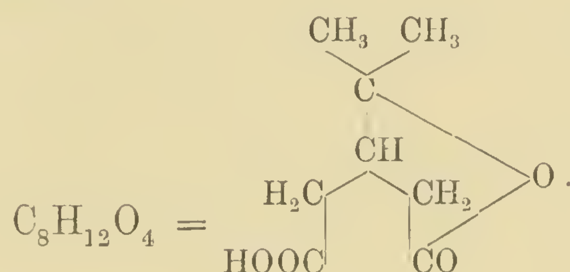


Wallach (A. **275** [1893], 153) erhält es aus dem Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ durch Oxydation mit Chromsäure: Smp. 62—63°, siedet gegen 330° ohne Zersetzung. — Die Konstitution dieses Körpers wurde zunächst nicht erkannt. sie wurde von Tiemann u. Semmler (B. **28**, 1778) dadurch aufgeklärt, daß die Genannten ein Oxim $C_{10}H_{17}NO_3$, Smp. 80—81°, darstellten und durch Titration die Laktonnatur bestimmten; durch Oxydation des Laktons wird außerdem Terpenylsäure erhalten. Zu dem gleichen Resultat in der Auffassung über die Natur der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ als Ketolakton kommt gleichzeitig Wallach (B. **28**, 1775); W. stellte ein Semicarbazon vom Smp. 200° dar. Tiemann u. Schmidt (B. **28**, 1783) erhalten dasselbe Ketolakton auch aus dem flüssigen Handelsterpineol, das demnach hauptsächlich aus dem festen Terpineol besteht (vgl. auch Tanacetoketosäure, die von Semmler in das Ketolakton übergeführt wird). Wallach und Kerr (A. **291** [1896], 342) beschäftigen sich weiter mit der Natur der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$; auch sie gewinnen ein Oxim $C_{10}H_{16}O_2{:}NOH$ vom Smp. 76—77°, ferner das Semicarbazon $C_{10}H_{16}O_2{:}NNHCONH_2$ vom Smp. 199—200°. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ mit HCl entsteht ein gechlorter Äthylester $C_{12}H_{21}O_3Cl$, in dem also die Hydroxylgruppe in der Seitenkette durch Chlor ersetzt ist. Aktives Methylketon der Homoterpenylsäure erhalten v. Baeyer und Baumgärtel (B. **31**, 3217): Smp. 48—49°. Durch Oxydation des Ketolaktons $C_{10}H_{16}O_3$

werden alsdann von W. und K. ebenfalls Essig- und Terpenylsäure gewonnen. — GODLEWSKY (Ж. **31**, 203; C. **1899**, I, 1241) geht vom l-Terpineol aus und oxydiert dieses mit verd. $KMnO_4$-Lösung; das l-Terpineol war nach FLAWITZKY mittels alkoholischer Schwefelsäure dargestellt worden. G. erhielt ein aktives Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Smp. 45—46°, $[\alpha]_D = + 55{,}3°$ (in Alk.); $c = 2{,}6187$. Durch weitere Oxydation wurde als Nebenprodukt aktive Terpenylsäure vom Smp. 79—81° festgestellt. Aus dem verschiedenen Schmelzpunkt des aktiven und inaktiven Laktons kann man auf die ursprüngliche Anwesenheit von aktivem oder inaktivem Terpineol schließen, wie es WAGNER und BRICKNER (B. **32**, 2315) getan haben.

Terpenylsäure

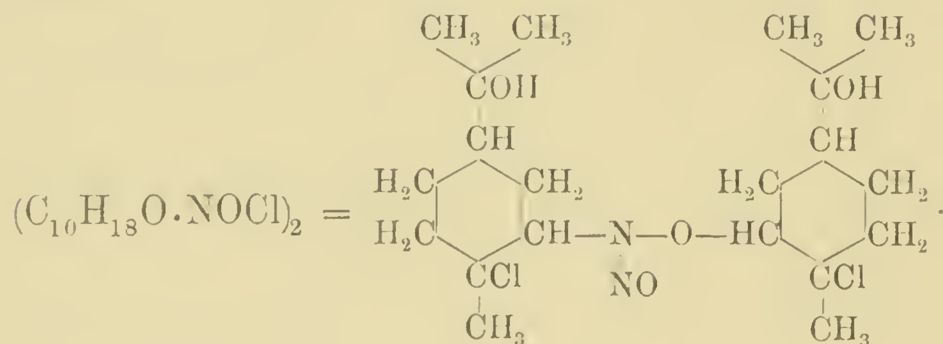
$C_8H_{12}O_4$ =



WALLACH (A. **277** [1893], 118) oxydiert das Ketolakton mit $KMnO_4$ und KOH zu Terpenylsäure: die wasserhaltige Säure schmilzt bei 57°, die wasserfreie bei 90°; vgl. über die aktive Terpenylsäure oben GODLEWSKY. SCHRYVER (B. **27**, Ref. 133) beweist die oben angegebene Konstitution der Terpenylsäure, die auch durch die Arbeit von FITTIG und WOLFF (Diss. Straßburg **1894**; A. **288**, 176) gestützt wird.

Die Oxydation des Terpineols vom Smp. 35° zum Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$, alsdann über das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ zu Terpenyl- und Essigsäure führte zur Aufklärung seiner Konstitution.

Einwirkung der gemischten Anhydride der salpetrigen, Salpeter- und Salzsäure auf Terpineol. Terpineolbisnitrosochlorid

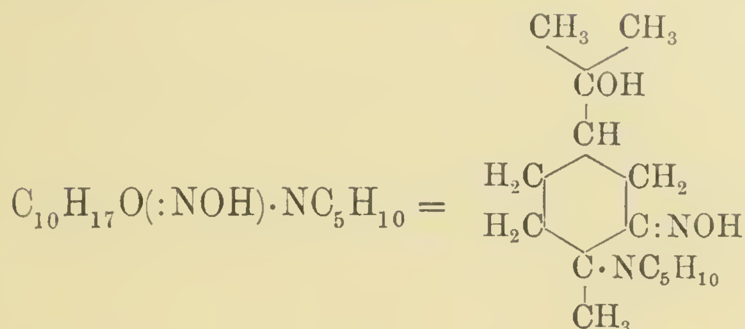


WALLACH (A. **277**, 120) gewinnt dieses Nitrosochlorid, indem er 15 g kristallisiertes Terpineol in 15 ccm Eisessig löst, dazu 11 ccm Äthylnitrit setzt und zu der in einer Kältemischung abgekühlten Flüssigkeit tropfenweise allmählich 6 ccm Salzsäure in gleichem Volumen Eisessig hinzufügt usw.; auf Zusatz von Eiswasser fällt zunächst ein Öl aus, das kristallinisch erstarrt. — STEPHAN und HELLE (B. **35** [1902], 2149) geben

den Smp. des Nitrosochlorids des festen inaktiven Terpineols vom Smp. 35—36° zu 103° an.

Durch Umsetzung mit Basen gewinnt man aus dem Nitrosochlorid Terpineolnitrolamine.

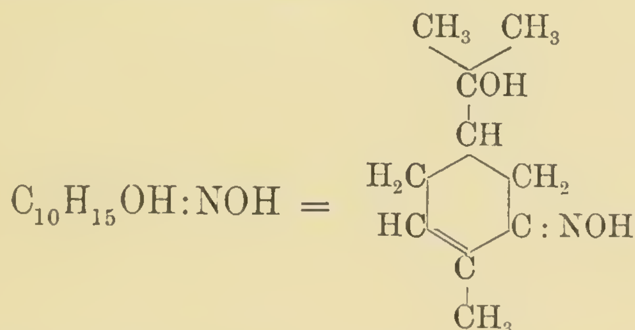
Terpineolnitrolpiperidid



stellt WALLACH (A. **277**, 121) aus dem inaktiven festen Terpineol als bei 159—160° schmelzende Prismen dar. — STEPHAN (J. pr. II, **58**, 114) gibt den Smp. des aktiven d- und l-Terpineolnitrolpiperidids ebenfalls zu 159—160° an, fügt jedoch hinzu, daß schon bei 155° Erweichung eintritt; SCH u. Co. (SCH. **1897**, II, 9) gewinnen aus dem d-Terpineol des Malabar-Cardamomenöls und des Liebstocköls das aktive Nitrolpiperidid und beobachten dafür den Smp. 151—152°.

Terpineolnitrolanilin $C_{10}H_{18}O_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ erhält WALLACH (A. **277**, 121) beim Erwärmen des Nitrosochlorids mit einer Auflösung von Anilin in Alkohol usw.: Smp. 155—156°; das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser und kristallisiert in durchsichtigen Kristallen.

Das Oxy-Dihydrocarvoxim



wird von WALLACH (B. **28**, 1774 und A. **291**, 347), analog dem Carvoxim aus dem Limonenbisnitrosochlorid durch Behandlung mit Natriummethylat gewonnen: Smp. 133—134°; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird die Verbindung acetyliert, und zwar wird das Diacetylderivat $C_{10}H_{15}O \cdot (COCH_3):NO \cdot (COCH_3)$ gebildet, Smp. 107°. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird das Oxyoxim in inaktives Carvon umgewandelt, indem also in der Seitenkette Wasser abgespalten und die C:NOH-Gruppe in CO umgewandelt wird. Wird das Oxyoxim dagegen mit konz. H_2SO_4 behandelt, so bildet sich Amidothymol. Beim längeren Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht natürlich Carvacrol.

Ein Terpineolnitrosat bildet sich ebenfalls nach WALLACHS Beobachtungen (A. **277**, 122) in kristallisiertem Zustande.

Verbindungen des Terpineols mit organischen Molekülen. Das Terpineol vom Smp. 35° bildet einmal als Alkohol Äther und Ester, alsdann muß man aber im Auge behalten, daß diese Ester zwar leicht gebildet werden, aber sehr zur Säureabspaltung neigen, wobei Limonen, Terpinolen usw. gebildet werden.

Terpineolmethyläther $C_{10}H_{17}OCH_3$ wird nach v. BAEYER (B. **26**, 2560) dargestellt, dadurch, daß man zunächst das Terpineolat gewinnt, indem man kristallisiertes Terpineol mit der dreifachen Menge Toluol und einem Überschuß der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium 8 Stunden lang am Rückflußkühler kocht usw.; aus dem Alkoholat gewinnt man mittels CH_3J den Äther: Sdp. 212°. Löst man den Terpineolmethyläther in Eisessig, behandelt ihn mit Jodwasserstoffsäure und reduziert das Additionsprodukt mit Zinkstaub und Eisessig, so resultiert der Methyläther des tertiären Dihydro-Terpineols: Sdp. 210°. v. BAEYER führt diesen mittels Eisessig-Bromwasserstoff in das Bromid $C_{10}H_{19}Br$ über und destilliert letzteres mit Chinolin, wobei ein Kohlenwasserstoff entsteht, „der bei 167,5° (kor.) siedet und sich in allen Punkten wie Menthen verhält", indem er aus diesem Menthen auch ein bei 146° schmelzendes Nitrosochlorid gewann. Schließlich hat v. B. das aus dem Methyläther des Dihydroterpineols in der Kälte dargestellte Menthyljodid mit cyansaurem Silber in der Kälte behandelt, das Cyanat erhalten und dieses durch Kochen mit Natronlauge in Menthylamin umgewandelt; auch dieses Menthylamin soll identisch sein mit dem aus dem Jodhydrat des Menthens gewonnenen Menthylamin, da es dieselbe bei 154,5° schmelzende Benzoylverbindung liefert. Hieraus schließt v. B., daß „die Hydroxylgruppe des kristallisierten Terpineols an derselben Stelle steht wie die des tertiären Menthols". Wir wissen heute, daß das tertiäre Menthol eine andere Konstitution hat, woraus wir schließen müssen, daß entweder bei der Bildung des tertiären Menthols aus dem Menthen oder aber bei der Behandlung des Dihydroterpineolmethyläthers mit Jodwasserstoffsäure usw. eine Wanderung des Hydroxyls in die Seitenkette statthat. Es ist anzunehmen, daß die Wanderung vor sich geht bei der Anlagerung von Jodwasserstoff an Menthen, jedoch dürfte alsdann nicht mehr dasselbe Menthen bei der Halogenwasserstoffabspaltung resultieren. Man erkennt, daß diese Verhältnisse nicht klar durchsichtig sind; wir müssen jedenfalls annehmen, daß bei diesen Behandlungen mit Jodwasserstoff usw. ein Gemenge von Jodiden entsteht, das natürlich auch ein Gemenge von Menthenen liefern muß. — Terpineoläthyläther $C_{10}H_{17}OC_2H_5$ entsteht als Nebenprodukt bei der Behandlung von Pinen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure.

Die Ester des Terpineols lassen sich abscheiden, indem man von dem Natriumterpineolat ausgeht und dieses mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, oder aber indem man nach BERTRAM u. WALBAUM z. B. Terpineol mit Eisessig und wenig anorganischer Säure behandelt. Aber alle diese Methoden liefern keine reinen Ester. Am besten geht man zur Darstellung des Formiates oder Acetates vom Pinen aus, indem

man dieses mit konzentrierten organischen Säuren längere Zeit stehen läßt oder erwärmt. Auch auf das Limonen kann man dieses Verfahren anwenden, jedoch gibt es hier keine so guten Resultate wie bei den primären Alkoholen. — Ferner kann man die Ester des Terpineols auch gewinnen, wenn man von den olefinischen Alkoholen Linalool bzw. Geraniol ausgeht.

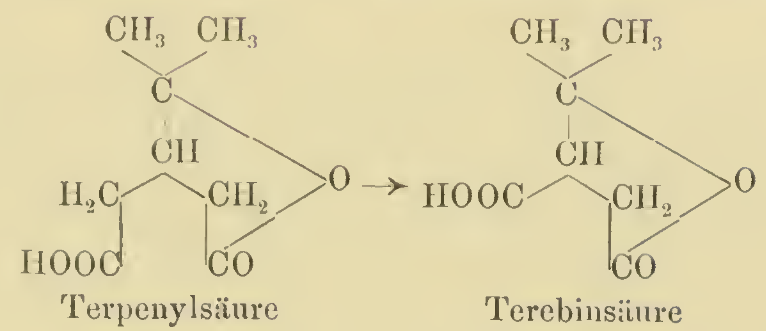
Terpinylformiat $C_{10}H_{17}OCOH$. LAFONT (Bl. II, **49**, 325) läßt 2 Tl. linksdrehendes Terpentinöl mit 1 Tl. kristallisierter Ameisensäure mehrere Wochen hindurch stehen; $Sdp._{40} = 135—138°$, $d_0 = 0,9986$, $[\alpha]_D = - 69,25°$. Durch Verseifung entsteht daraus l-Terpineol, $[\alpha]_D = - 80°$. Auf dieselbe Weise wird d-Terpinylformiat isoliert, wenn man rechtsdrehendes Terpentinöl mit kristallisierter Ameisensäure behandelt; $[\alpha]_D = + 16,33°$. Es liefert beim Verseifen d-Terpineol mit $[\alpha]_D = + 19,5°$. — Terpinylformiat gewinnt auch STEPHAN (J. pr. II, **60**, 244) dadurch, daß er Ameisensäure vom Volumgew. 1,22 auf Geraniol einwirken läßt.

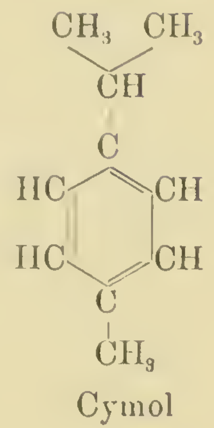
Terpinylacetat $C_{10}H_{17}OCOCH_3$. LAFONT (A. ch. VI, **15**, 153) erhitzt 1. Vol. d-Limonen mit $1^1/_2$ Vol. Eisessig 24 Stunden lang auf 100°, wobei jedoch nur wenig Acetat entsteht: $Sdp._{40} = 140°$, $d_0 = 0,9828$, $[\alpha]_D = + 52° 30'$. Durch Verseifen desselben entsteht d-Terpineol: $Sdp._{40} = 126—128°$, $[\alpha]_D = + 32° 14'$. — BOUCHARDAT u. LAFONT (A. ch. VI, **16**, 244) lassen auf 1 Tl. l-Pinen 2 Tl. Essigsäure 24 Stunden hindurch bei 100° einwirken; hierbei entsteht ein Acetat, das der Kampfer- bzw. Fenchonreihe angehört, und Terpinylacetat. — ERTSCHIKOWSKY (Ж. **28**, 132) läßt 450 g Pinen, 900 g Eisessig und 100 g $ZnCl_2$ 24 Stunden hindurch stehen, wobei außer anderen Verbindungen l-Terpinylacetat gebildet wird; das daraus durch Verseifung gewonnene l-Terpineol schmolz bei 32°, siedete bei 215—218° und zeigte $[\alpha]_D = - 117,5°$. — BOUCHARDAT und LAFONT (A. ch. VI, **9**, 513; C. r. **102**, 1556) gewinnen i-Terpinylacetat aus Kautschin (i-Limonen) und Essigsäure bei 100°; hieraus wurde nach dem Verseifen das erste feste Terpineol abgeschieden: Smp. 32°, $Sdp._{10} = 114—118°$.

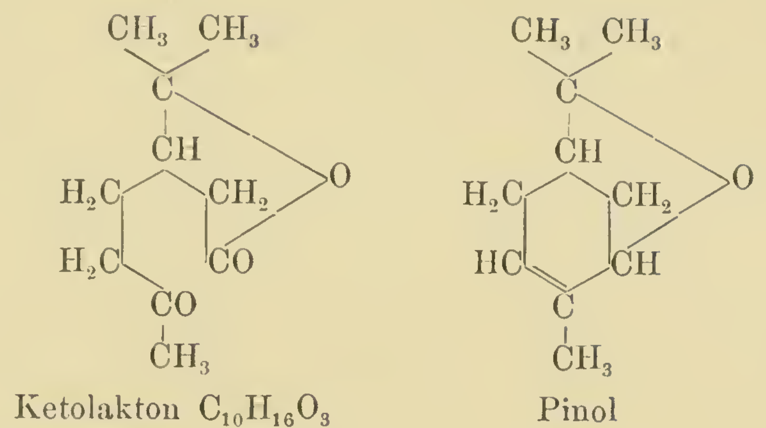
STEPHAN (J. pr. II, **60**, 247) gewann Terpinylacetat, als er Essigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure auf Geraniol einwirken ließ. Derselbe Forscher (J. pr. II, **58**, 109) weist nach, daß bei der Behandlung von Linalool mit Essigsäureanhydrid nach BARBIER ein Gemenge von Estern entsteht, unter denen sich auch Terpinylacetat befindet, und zwar dreht das daraus durch Verseifung entstehende Terpineol entgegengesetzt wie das Ausgangslinalool.

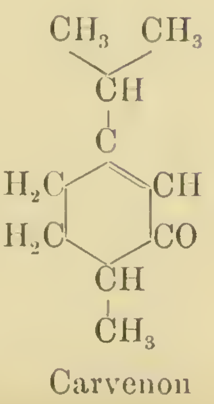
GINZBERG (Ж. **29**, 249; C. **1897**, II, 417) stellt Versuche über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf monocyklische tertiäre Alkohole der Terpenreihe an. Nach MENSCHUTKIN (Ж. **10**, 367) erhält man hierbei hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe neben wenig Ester. Die reinen tertiären Ester sind jedoch beständig und KONOWALOW (Ж. **18**, 346) zeigte, daß sich dieselben nur bei Gegenwart freier Säuren zersetzen. — SCH. u. Co. (SCH. **1897**, II, 69) behandelten Terpineol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und fanden:

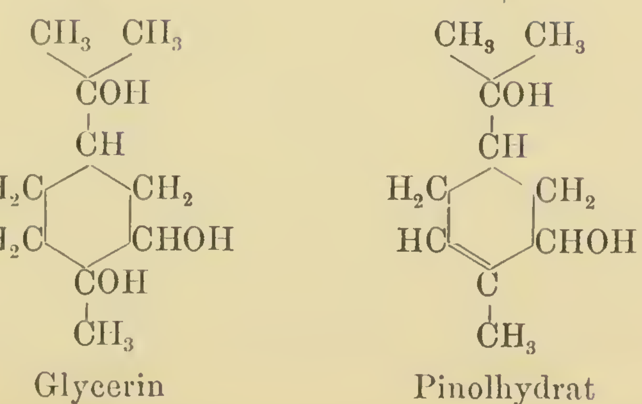
Terpineol = Δ^1-p-Menthenol (8), Smp. 35°.

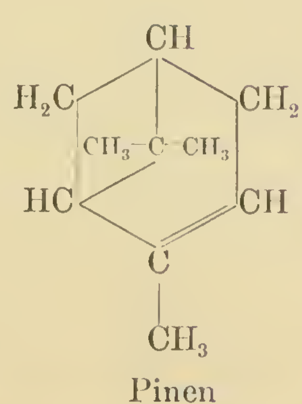


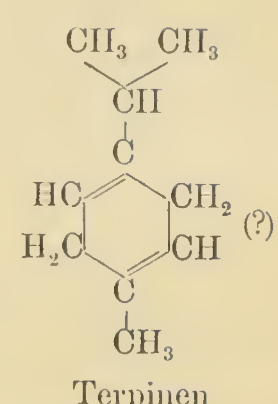


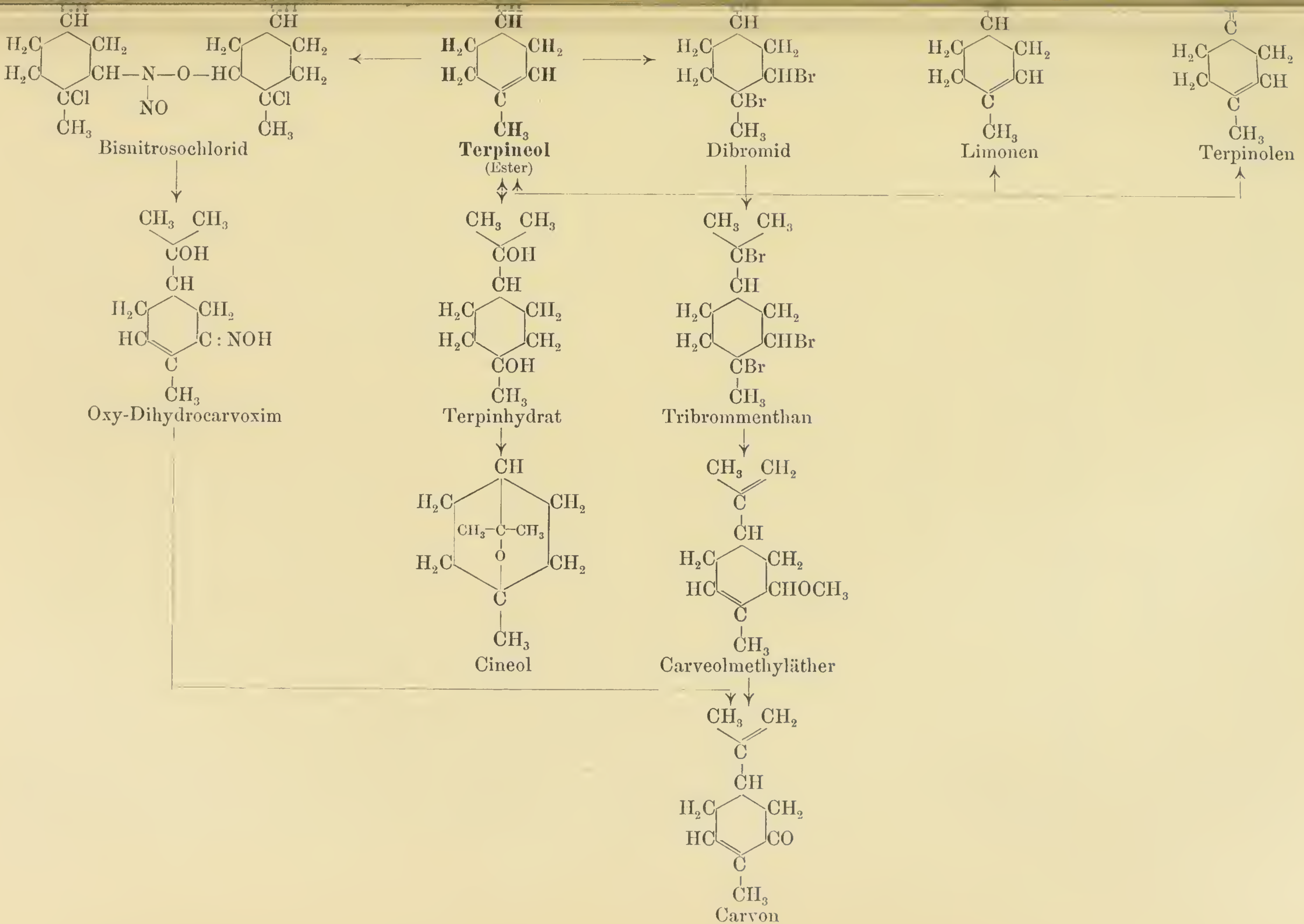











Bisnitrosochlorid
Terpineol
(Ester)
Dibromid
Limonen
Terpinolen
Oxy-Dihydrocarvoxim
Terpinhydrat
Tribrommenthan
Cineol
Carveolmethyläther
Carvon

Dauer der Einwirkung des Essigsäureanhydrids:	Prozentgehalt an gebildetem Terpinylacetat:
10 Minuten	51,2 %
30 „	75,5 „
45 „	84,4 „
2 Stunden	77,9 „

Schließlich sei erwähnt, daß WAGNER und BRICKNER (B. **32**, 2302) aus Bornyljodid und Silberacetat in Eisessiglösung Terpinylacetat gewonnen haben wollen. Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob nicht, wie KONDAKOW (vgl. Borneol) bereits betonte, dem Bornyljodid Terpinyljodid beigemengt gewesen ist.

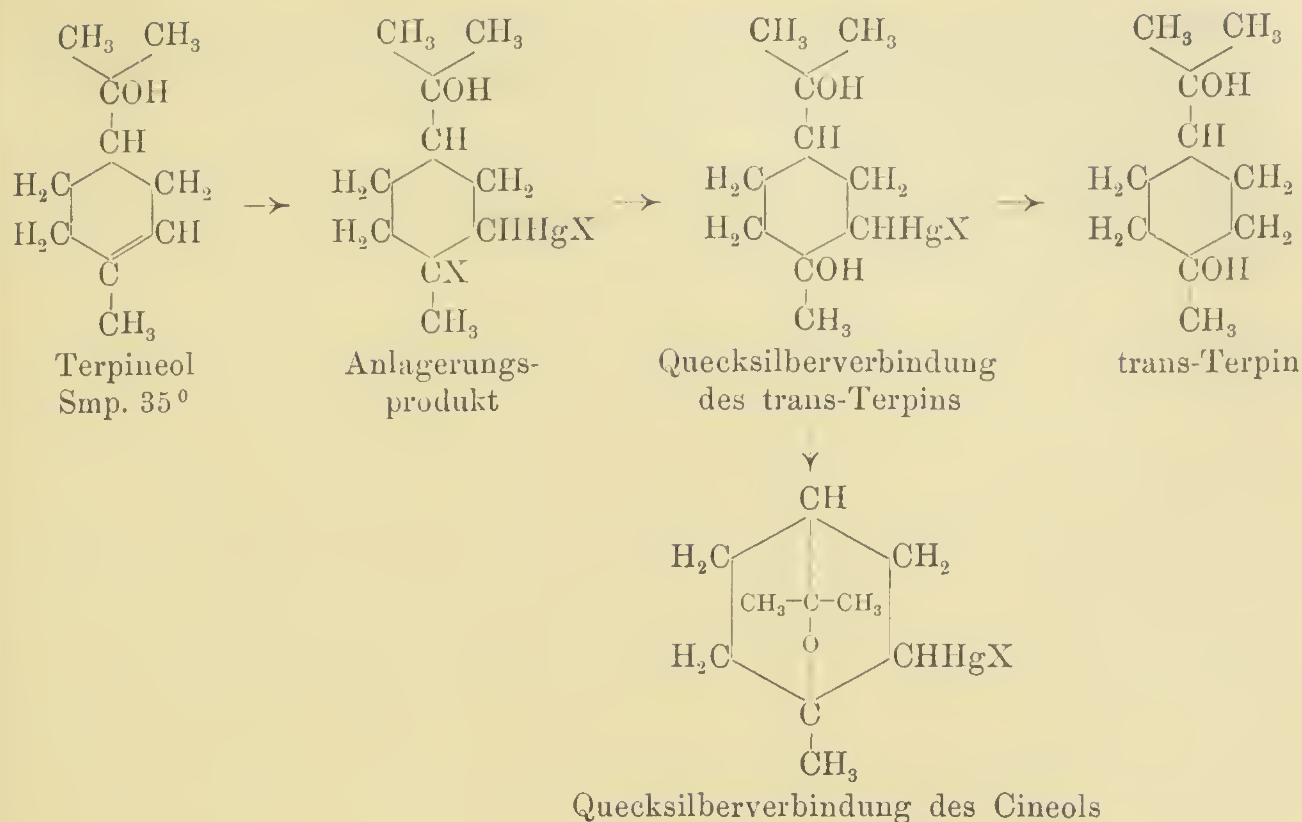
Über das natürlich vorkommende Terpinylacetat, auch über die sonstigen Ester des Terpineols vgl. Bd. I.

Terpineolphenylurethan $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$. WALLACH (A. **230**, 268) erhielt aus dem flüssigen Terpineol mittels Carbanil ein Terpinylphenylurethan vom Smp. 110°. In einer späteren Arbeit (A. **275**, 104) gibt W. die Darstellungsmethode des Phenylurethans aus festem Terpineol an und bestimmt seinen Smp. zu 113°. — SCH. u. Co. stellen (SCH. **1897**, II, 9) das Terpinylphenylurethan aus dem d-Terpineol her und konstatieren den Smp. 112—113°, $[\alpha]_D = + 33° 58'$ (bei 20° in 10%iger alkoholischer Lösung). — Auch STEPHAN (J. pr. II, **58**, 109) beobachtet den Smp. des d-Terpinylphenylurethans zu 112—113°.

Über Terpinylglukuronsäure vgl. MATZEL (Inaug.-Diss. HALLE 1905).

Das Verhalten des Terpineols gegen Metalle und ihre Verbindungen wurde wiederholt erwähnt. Mit den Metallen der Alkalien bilden sich Terpineolate; die Chloride des Zinks, Aluminiums usw. wirken Wasser abspaltend.

Quecksilberverbindungen des Terpineols resultierten nach SAND u. SINGER (B. **35** [1902], 3170; vgl. SAND, A. **329**, 141), als sie Quecksilbersalze auf diesen Alkohol einwirken ließen. Hierbei entstehen Quecksilberverbindungen, indem sich die Merkurisalze HgX_2 derartig an die doppelte Bindung anlagern, daß sich das an Wasserstoff reichere Kohlenstoffatom mit der Gruppe HgX verbindet; die andere Gruppe X läßt sich nach der Anlagerung an das an Wasserstoff ärmere Kohlenstoffatom hydrolytisch abspalten, indem hierbei entweder Ersatz durch die OH-Gruppe stattfindet usw., oder aber es erfolgt Wasserabspaltung zwischen dieser OH- und der ursprünglich im Terpineol vorhandenen Hydroxylgruppe, so daß Derivate des Oxyds Cineol entstehen. Auf diese Weise erhält man schließlich je nach den Reaktionsbedingungen die Hg-Salze des Cineols oder zweier isomerer trans-Terpine. Durch Reduktion mittels elektrolytischen Wasserstoffs oder Natriumamalgams bildet sich aus letzteren trans-Terpin vom Smp. 156°. Folgende Formeln mögen die Übergänge erläutern:



Über die weiteren Eigenschaften und Reaktionen dieser Quecksilberverbindungen vgl. die Originalarbeit.

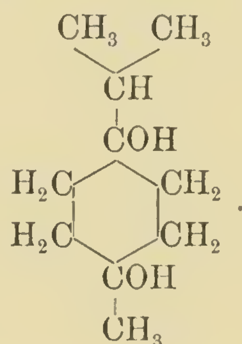
Identifizierung des Terpineols. Zum Nachweis des Terpineols unterwirft man nach ev. Verseifung die indifferenten Anteile der fraktionierten Destillation; die um 218° siedenden Anteile sind am meisten in Betracht zu ziehen und zu untersuchen auf die ev. Anwesenheit von Terpineol vom Smp. 35°. Charakteristisch für diesen Alkohol ist sein verhältnismäßig hochliegender Siedepunkt, ferner das hohe Volumgewicht. Zur weiteren Identifizierung eignen sich am besten die aus dem Nitrosochlorid gewonnenen Basen, und zwar besonders das Terpineolnitrolpiperidid vom Smp. 159—160°, wenn die inaktive Modifikation vorliegt, und vom Smp. 151—152° bei Gegenwart von aktivem Terpineol. Das ebenfalls charakteristische Terpineolnitrolanilin schmilzt bei 155—156°. Ganz besonders wichtig ist das Terpineolphenylurethan, dessen aktive wie inaktive Modifikation bei ca. 113° schmilzt; mit großer Leichtigkeit läßt sich Terpineol auch durch das bei 77—78° schmelzende i-Limonendijodhydrat nachweisen. Über die unterscheidenden Merkmale vom Terpineol mit dem Smp. 32° vgl. unter diesem Molekül.

Konstitution des Terpineols vom Smp. 35°. Die Ermittlung der Bruttoformel des Terpineols hängt eng zusammen mit der Erkenntnis der Konstitution des Terpins bzw. Terpinhydrats (vgl. dieses). Erst nachdem in den dreißiger Jahren durch die Arbeiten von Dumas und Péligot, sowie Blanchet und Sell die Bruttoformel des letzteren Moleküls außer allem Zweifel gesetzt war, wurde besonders von Oppenheim die Glykolnatur des Terpins (A. **129** [1864], 149) erkannt. Besonders waren es alsdann die Arbeiten von Tilden, Flawitzky und Kanonnikow, die jeden Zweifel nahmen, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Terpin unter

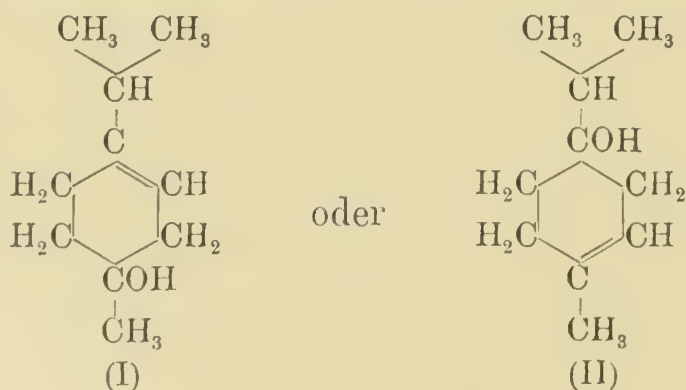
anderem ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ entsteht. Bestätigt wurde diese Ansicht über die Alkoholnatur der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ wesentlich durch die Arbeiten WALLACHS, so daß am Ende der Periode 1872—1887 feststand, daß in dem Hauptbestandteil des Wasserabspaltungsproduktes aus dem Terpin unter anderem ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zu sehen ist. Auch war es bereits BOUCHARDAT und LAFONT gelungen, das Terpineol im festen Zustande zu erhalten.

Die Ansichten über die weitere Konstitution des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ waren jedoch am Ende dieser Periode durchaus nicht einheitlich; es war das Terpineol einer der wenigen Alkohole, die bis dahin bekannt geworden waren, und von denen wir heute wissen, daß sie monocyklischer Natur sind; so glaubte man als sicher annehmen zu müssen, daß das Terpineol ein hydriert-cyklischer, ungesättigter Alkohol ist, der das Hydroxyl im Kern zu stehen hat. Dieser Ansicht huldigte man auch noch im Beginn der nächsten Periode; man wußte, daß das Dipentendichlorhydrat dem Terpin entsprach, und daß also, je nach der Konstitution, die man für das nicht aufgeklärte Limonen annahm, auch die Stellung der Chloratome bzw. Hydroxylgruppen in genannten Verbindungen im Ringe wechseln mußte, demnach auch im Terpineol die Stellung des Hydroxyls keine sicher bestimmte war.

Die Ansichten über die Konstitution des Terpins waren soweit geklärt, daß man dieses Glykol als tertiär-tertiäres ansah; man glaubte nicht daran zweifeln zu dürfen, daß ihm die folgende Konstitution (BRÜHL, B. **21** [1888], 464) zukomme:



Von dieser Formel des Terpins leitete man zu Beginn der letzten Periode sämtliche Formeln für die Terpene, Cineol, Terpineol usw. ab; für das Terpineol nimmt demnach BRÜHL eine der beiden Formeln:



in Anspruch. Ganz richtig war von BRÜHL gefolgert worden, daß das Terpineol ein tertiärer Alkohol sei, da es sich nach FLAWITZKY (B. **12**, 2354; B. **20**, 1956) sehr schwer verestern läßt, es sei zweifellos ein Alkohol, da es glatt mit Phenylisocyanat reagiere; ebenso nahm B. mit Recht die ungesättigte Natur an, die mit Evidenz aus der Molekularrefraktion folgte.

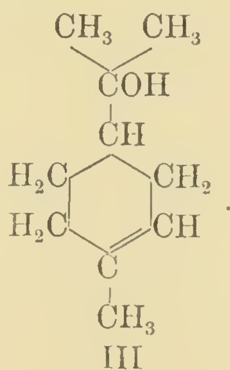
Auch WALLACH (A. **277** [1893], 144) spricht sich für Formel II aus; man hielt in der damaligen Zeit starr daran fest, daß die Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen nur im Kern, ebenso die doppelten Bindungen der Terpene nur im Kern liegen können. W. sagt a. a. O., S. 146: „Der Übergang der genannten Verbindungen [Pinol und Pinolhydrat] in Terebinsäure bzw. Terpenylsäure setzt eigentlich voraus, daß im Terpineol der Atomkomplex



enthalten ist. Unzulässig erscheint es auch, beiläufig bemerkt, im Pinolhydrat eine Hydroxylgruppe oder im Pinol die Bindung des Sauerstoffatoms in die Isopropylgruppe zu verlegen. Dem widerspricht das Verhalten der Verbindungen, namentlich die Leichtigkeit, mit der sie in Cymol übergehen."

Auch v. BAEYER (B. **27** [1894], 440) spricht sich für die Formel II aus, an der nicht mehr zu zweifeln sei und folgert daraus, daß die optische Aktivität des Limonens auf einer Asymmetrie des Moleküls beruhe und nicht an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Sinne der LE BEL und VAN'T HOFFschen Theorie gebunden sei.

Es sind wiederum zwei Momente, welche für die Aufstellung einer neuen Terpineol- bzw. Limonenformel, d. h. für die Verlegung der Hydroxylgruppe in die Seitenkette bzw. die Verlegung der einen doppelten Bindung des Limonens in die Seitenkette, bestimmend wirkten: das war die neue Kampferformel BREDTS, in der die Isopropylgruppe an der Ringbildung beteiligt gedacht war und die Annahme der Konstitution der Terpenylsäure von seiten SCHRYVERS. WAGNER stellte im Jahre 1894 (B. **27**, 1652) für das Terpineol nunmehr folgende Formel auf:



III

Bewiesen wurde diese Formel durch die Aufklärung der Konstitution des Ketolaktons vom Smp. 63° gleichzeitig von seiten WALLACHS (a. a. O.), TIEMANNS und SEMMLERS (B. **28**, 1781). Obwohl man demnach schon längst als Oxydationsprodukte des Terpineols bzw. seiner Derivate die Terebin- und Terpenylsäure in saurer Lösung erhalten hatte, so entschloß man sich doch nicht, und zwar mit vollem Recht, früher für die Verlegung der Hydroxylgruppe in die Isopropylgruppe, als bis auch bei der Oxydation in neutraler Lösung diese Säure erhalten worden war.

Mit der angegebenen Formel III stehen alle physikalischen Daten, sowie das chemische Verhalten in vollem Einklange; auch läßt sich keine zweite Formel aufstellen, die in gleicher Weise alle Reaktionen erklärt.

Zur **Geschichte des Terpineols** ist ergänzend zu allen bisher gebrachten Mitteilungen noch zu bemerken, daß man den Abschnitt bis zur ersten Gewinnung des Terpineols im festen Zustande als i-Terpineol durch BOUCHARDAT und LAFONT im Jahre 1886 im Auge behalten muß, sodann die spätere Zeit; ferner ist auseinander zu halten die Gewinnung des inaktiven Terpineols, wie sie von LIST und OPPENHEIM geschah, welche vom Terpin ausgingen, sowie die Darstellung der aktiven Terpineole, wie sie von FLAWITZKY ausgeführt wurde, der von den aktiven Pinenen ausging. Auch die Darstellung des aktiven Terpineols der französischen Forscher, die am Ende der achtziger Jahre von aktiven Limonenen ausgingen, ist besonders hervorzuheben; ebenso die Darstellung der aktiven Terpineole von seiten STEPHANS von den aktiven Linaloolen aus. Die Entdeckung der festen aktiven Modifikation des Terpineols als Bestandteil ätherischer Öle fällt in die letzte Periode von 1887 bis zur Gegenwart. Schließlich wurde bereits oben der Totalsynthesen des festen Terpineols von seiten TIEMANNS und PERKINS in den letzten zehn Jahren Erwähnung getan.

Zur Anwendung des festen Terpineols ist zu bemerken, daß es in der Parfümerie in sehr großen Mengen Verwendung findet, und zwar besonders als Hauptbestandteil des flüssigen Handelsterpineols zur Herstellung künstlicher Maiglöckchen-, Fliedergerüche usw.

Ferner findet das Terpineol Verwendung zum Lösen von Harzen in der Lackindustrie, sowie in Kombination mit Seife als bakterientötendes Mittel, z. B. in Mundwässern usw.

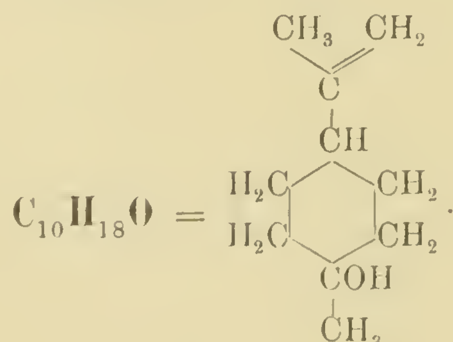
Vgl. Tabelle Terpineol S. 184 und 185.

p-Menthenole (1).

Von den theoretisch möglichen hierher gehörigen tertiären Alkoholen sind bisher zwei bekannt geworden.

$\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (1), Terpineol vom Smp. 32—33°.

β-Terpineol (WALLACH, A. **345**, 127)

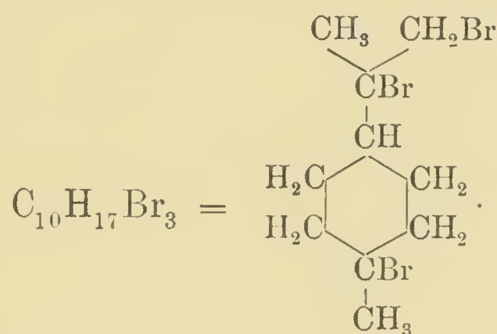


Darstellung. Dieser tertiäre Alkohol ist bisher in der Natur nicht aufgefunden, sondern nur als Derivat des Terpinhydrats in dem flüssigen Handelsterpineol, das durch Wasserentziehung aus letzterer Verbindung dargestellt wird, gewonnen worden. STEPHAN und HELLE (B. **35** [1902], 2147) fraktionierten das Handelsterpineol wiederholt und zerlegten es in zwei Hauptfraktionen, 1. Siedepunkt bei Atmosphärendruck 212—215°, $d_{15} = 0{,}930$, optisch inaktiv, 2. Sdp. 218—220°, $d_{15} = 0{,}940$, optisch inaktiv. Die zweite Fraktion schied festes Terpineol vom Smp. 35° ab; aus der ersten Fraktion wurde durch Ausfrieren und Umkristallisieren ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Smp. 32—33° erhalten. Derselbe Alkohol war auf andere Weise bereits vorher isoliert worden durch Verseifen aus einem Phenylurethan, Smp. 85°, welches man neben dem Phenylurethan vom Smp. 112 bis 113° des gewöhnlichen Terpineols aus dem Rohterpineol erhalten hatte.

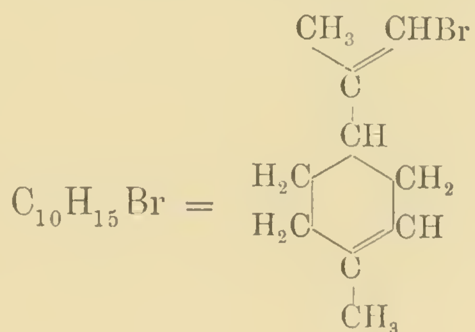
Physik. Eig. des Terpineols vom Smp. 32—33°: $Sdp._{752} = 209—210°$, $Sdp._{10} = 90°$, $d_{15} = 0{,}923$, $d_{20} = 0{,}919$, $n_{D_{20}} = 1{,}47470$; neigt etwas zur Sublimation im Gegensatz zu dem bei 35° schmelzenden Isomeren.

Chem. Eig. des Terpineols vom Smp. 32—33°. Reduktionsversuche des Terpineols, welche einmal zum tertiären Carvomenthol, sodann zum p-Menthan führen müßten, liegen nicht vor.

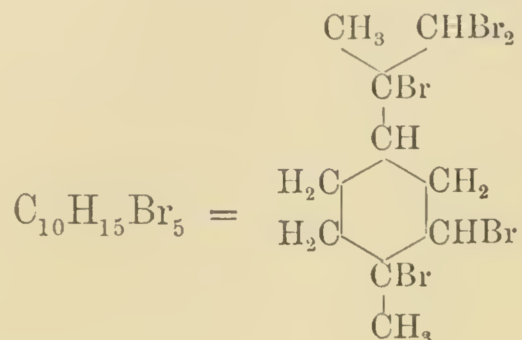
Verhalten gegen Halogene. Tribrom(1,8,9)-p-Menthan

$C_{10}H_{17}Br_3 =$ 

WALLACH und RAHN (A. **324**, 79) bromieren das Terpineol vom Smp. 32 bis 33° in Eisessiglösung und versetzen die Auflösung mit einem Überschuß von etwa 50%iger Eisessig-Bromwasserstoffsäure usw.; Smp. 67°. Das i-Limonentetrabromid gewinnen W. und R., indem sie auf die Eisessiglösung des Tribromids weiter Brom einwirken lassen; Smp. 123°. Die Bildung dieses Tetrabromids müssen wir uns so erklären, wie ich bei dem flüssigen Tribromid des Terpineols vom Smp. 35° angab, daß nämlich zunächst Bromwasserstoffabspaltung eintreten muß, alsdann Bromanlagerung an die doppelte Bindung. Das Monobromid

$C_{10}H_{15}Br =$ 

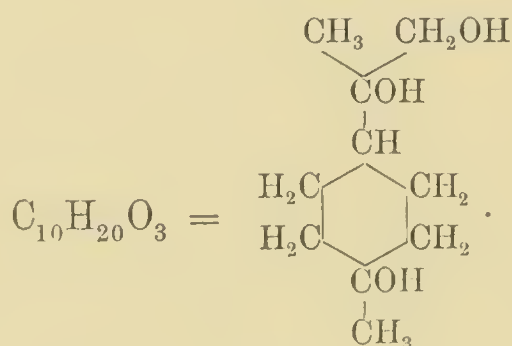
stellen W. und R. durch Erwärmen des festen Tribromids vom Smp. 67° mit alkohol. Methylalkoholat dar: $Sdp._{10}$ = 105—110°. Aus diesem Monobromid bildet sich das Pentabromid



durch weitere Zufuhr von Brom zu dem in Eisessig gelösten Monobromid $C_{10}H_{15}Br$; Smp. 137°. Es sei erwähnt, daß die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tribromid außer in dem in obiger Formel angegebenen Sinne auch z. B. noch so vor sich gehen könnte, daß die CH_3-Gruppe den Wasserstoff hergibt.

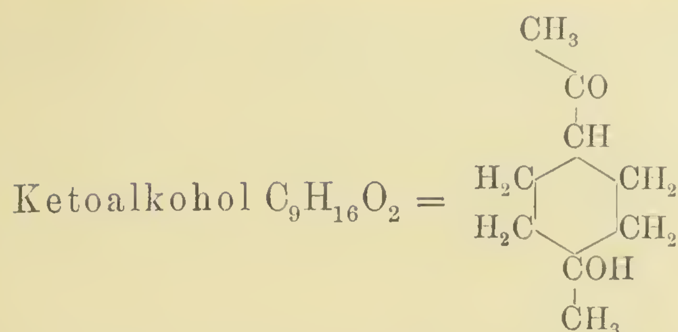
Verhalten des Terpineols vom Smp. 32° gegen Sauerstoff und seine Derivate. Durch Wasseranlagerung muß Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3$ entstehen, während wir durch Wasserabspaltung zu denselben Produkten gelangen müssen, wie beim Terpineol, Smp. 35°, also zum Limonen, Terpinolen und Terpinen.

Oxydationsreaktionen. p-Menthantriol-1, 8, 9 = Glycerin



Stephan und Helle (a. a. O., S. 2151) oxydieren das Terpineol mit verd. Kaliumpermanganatlösung und erhalten ein Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ vom Smp. 118—118,5°; Wallach und Rahn (C. **1902**, I, 1294) geben den Smp. 116 bis 117° an. Durch Wasserabspaltung entsteht aus diesem Glycerin (W. und R., C. **1902**, I, 1294; A. **324**, 88) ein Körper $C_{10}H_{16}O$: Sdp. 217—225°, $d = 0{,}977$, $n_{D_{20}} = 1{,}4930$; die Substanz hat Ähnlichkeit mit jenem $C_{10}H_{16}O$ aus dem Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ aus Dihydrocarveol, während das Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ aus Terpineol vom Smp. 35° Cymol und Carvenon liefert. Von dem Körper $C_{10}H_{16}O$ aus dem Glycerin des Dihydrocarveols hat Semmler nachgewiesen, daß er ein Oxyd ist. Auch den Körper $C_{10}H_{16}O$ aus Terpineol vom Smp. 32° halte ich im wesentlichen für ein Gemenge von Alkohol und Oxyd.

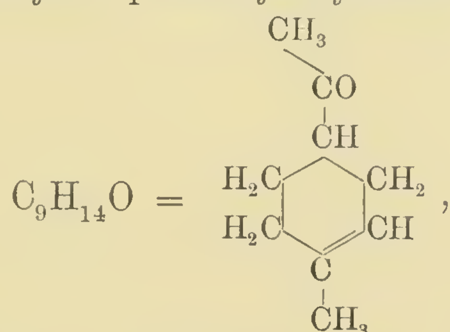
Ketoalkohol $C_9H_{16}O_2$ =



wird von St. und H. (a. a. O., S. 2152) durch Oxydation des Glycerins mit Chromsäure erhalten: Sdp.$_{19}$ = 140—145°, d_{20} = 1,023, $n_{D_{20}}$ = 1,47548. Er liefert ein Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3$ vom Smp. 195—196°; M.R. = 43,01, während $C_9H_{16}O_2$ = 43,22 erfordert. Gleichzeitig entsteht bei der Oxydation mit Chromsäure, offenbar unter Wasserabspaltung, das

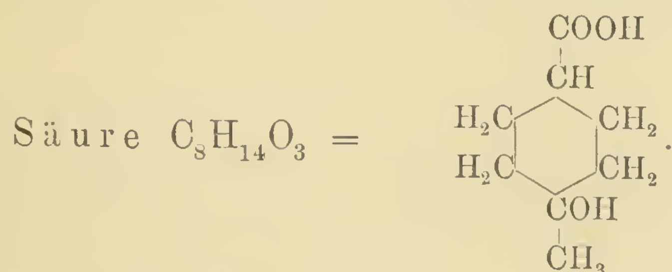
Keton (Tetrahydro-p-Methyltolylketon)

$C_9H_{14}O$ =

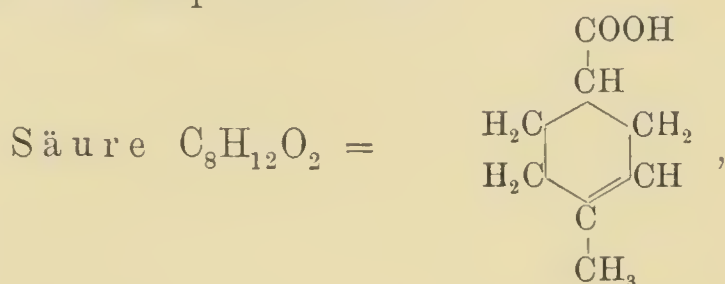


Sdp.$_4$ = 68,5—70°, d_{15} = 0,9435, $n_{D_{15}}$ = 1,47421, M. R. gef. 41,12, berechnet für $C_9H_{14}O$|$^=$ = 41,30; es liefert ein Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ vom Smp. 160°. W. und R. (C. **1902**, I, 1294) geben an: Sdp. 205—206°, d = 0,940, n_D = 1,4719, Semicarbazon Smp. 164—165°, Oxim Smp. 51 bis 52°, gebromtes Oxim $C_9H_{14}Br_2NOH$ Smp. 150°. Dasselbe Keton stellten W. und R. (A. **324**, 92) auch aus dem Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ dar, welches Tiemann und Semmler durch Oxydation des Glycerins $C_{10}H_{20}O_3$ aus Dihydrocarveol mit Chromäure gewonnen hatten (vgl. weitere Derivate des Oxyketons unter Dihydrocarveol). Das Keton $C_9H_{14}O$ gibt nach W. und R. bei der Reduktion einen sekundären Alkohol $C_9H_{16}O$: Sdp. 212—213°, d = 0,942, $n_{D_{19}}$ = 1,4836; dieser ist ein niederes Homologes des Terpineols vom Smp. 35°. Das Keton $C_9H_{14}O$ läßt sich durch Erwärmen mit dem etwa vierfachen Volumen konz. Schwefelsäure in p-Acetyltoluol $C_9H_{10}O$ vom Sdp. 222—224° überführen; sein Oxim schmilzt bei 88—89°; das Keton $C_9H_{10}O$ liefert bei der Bromierung ein Bromid vom Smp. 101°. — Durch Behandlung mit unterbromiger Säure entsteht aus dem Keton $C_9H_{14}O$ eine Säure $C_8H_{12}O_2$, welche bei 98,5—99° schmilzt (St. und H., B. **35**, 2152). Diese Säure läßt sich auch auf andere Weise, wie wir gleich sehen werden, aus dem Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ gewinnen.

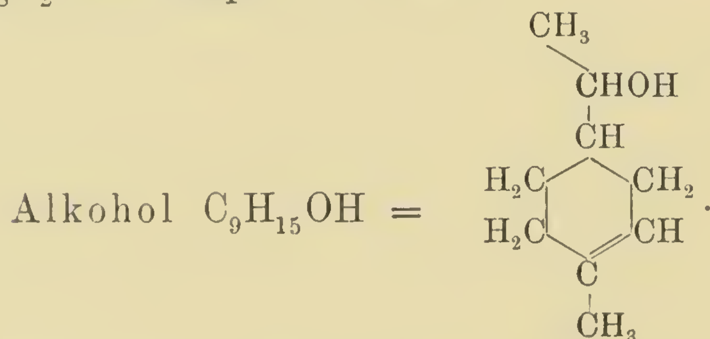
Säure $C_8H_{14}O_3$ =



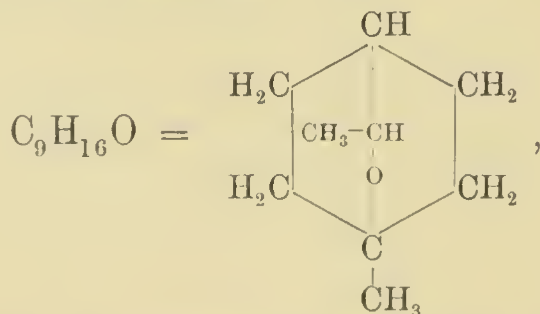
Durch Behandlung des Oxyketons $C_9H_{16}O_2$ mit alkalischer Bromlösung waren St. und H. imstande, weiterhin die Methylgruppe abzuspalten und zu einer einbasischen Oxysäure zu gelangen, die ein Phenylurethan vom Smp. 162—163° liefert. Zu der gleichen Säure kamen St. und H. auch, als sie das Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ mit Bromlösung und Natronlauge behandelten: Smp. 153°. Die Säure läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, während bei der Destillation unter Atmosphärendruck das Lakton $C_8H_{12}O_2$ vom Smp. 68—69° entsteht. Wahrscheinlich liegt die trans-Modifikation der Säure vor, da die Laktonbildung schwierig vor sich geht. Durch Wasserabspaltung mit 20%iger Schwefelsäure erhält man aus der Oxysäure vom Smp. 153° die



Smp. 98—99°; sie ist identisch mit der Säure $C_8H_{12}O_2$, die durch Behandlung des Ketons $C_9H_{14}O$ mit unterbromiger Säure gewonnen wird. Durch Behandlung der Säure $C_8H_{14}O_3$ mit konz. Schwefelsäure gelangt man unter Wasserabspaltung und Dehydrierung zur p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ vom Smp. 178—179°.



Dieser Alkohol entsteht (A. **324**, 93), wie oben angegeben, durch Reduktion des Ketons $C_9H_{14}O$; Sdp. 212—213°, $d = 0{,}942$, $n_{D_{19}} = 1{,}4836$. Er gibt ein Phenylurethan $C_9H_{15}O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ vom Smp. 69°. Durch Wasserabspaltung mit verd. Säuren usw. entstand aus dem Alkohol neben wenig Kohlenwasserstoff das gesättigte Oxyd



das wahrscheinlich ein niedriges Homologes des Cineols ist; Sdp. 168 bis 171° bzw. 169—172°, $d = 0{,}92$. Durch Behandlung des Alkohols $C_9H_{16}O$ mit PCl_5 wurde das Chlorid $C_9H_{16}Cl_2$ erhalten, wobei also OH durch Cl

ersetzt und HCl angelagert worden ist. Durch Erwärmen dieses Dichlorids mit Chinolin entstand ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14}: Sdp. 160—163°, $d_{22} = 0{,}843$, $n_D = 1{,}47586$, M.R. = 40,81, ber. für $C_9H_{14}|\overline{2}$ = 40,64. Der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs nach kann nur ein niederes Homologes des Dipentens oder Terpinolens vorliegen, wahrscheinlich das letztere mit einer Beimengung des ersteren. —

Anlagerungsprodukte von NOCl, N_2O_4 und N_2O_3 an Terpineol.

Das Nitrosylchlorid $C_{10}H_{18}O \cdot NOCl$ vom Smp. 102—103° erhielten St. u. H. (a. a. O, S. 2150), als sie Amylnitrit und Salzsäure zum Terpineol vom Smp. 32° hinzugaben; dieses scheint sich jedoch nur schwer mit Aminen umzusetzen, da beim Erwärmen mit Piperidin in alkoholischer Lösung nur geringe Mengen eines Piperidids erhalten wurden.

Wallach (A. **345**, 128) erhält das β-Terpineolnitrosochlorid $C_{10}H_{17}OH \cdot NOCl$ als einen bei 103° schmelzenden Körper; wahrscheinlich liegt ein bimolekularer Körper vor. Durch Einwirkung von Piperidin in äthylalkoholischer Lösung auf Terpineolnitrosochlorid entsteht das Terpineolnitrolpiperidid, als eine harte nach wochenlangem Stehen kristallisierende Masse; das Terpineolnitrolanilid bildet aus Methylalkohol bei 148—149° schmelzende farblose Prismen. Durch Einwirkung von Natriummethylat auf Terpineolnitrosochlorid entsteht ein Oxy-oxim, das beim Kochen mit Wasser Hydroxylamin abspaltet und in ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ übergeht. Die Salzsäureentziehung aus dem Nitrosochlorid kann auch durch Erwärmen mit Dimethylanilin oder durch längeres Stehenlassen des Nitrosochlorids mit Alkohol bewirkt werden. Das entstehende Produkt reagiert mit Semicarbazid, und besteht aus einem Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ und einem Keton $C_{10}H_{14}O$. Aus dem Aldehyd, der in bester Ausbeute durch Einwirkung von Oxalsäure auf das aus Terpineolnitrosochlorid und Natriummethylat entstandene Reaktionsprodukt erhalten wird, bildet ein Semicarbazon vom Smp. 209°. Der mittels Oxalsäure regenerierte Aldehyd zeigt: Sdp.$_{11}$ = 96°, $d = 0{,}97$, $n_{D_{19}} = 1{,}4952$, M.R. = 45,11, ber. für $C_{10}H_{14}O|\overline{\ }$ = 45,42. Der Aldehyd reduziert Silberlösung unter Oxydation zur Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 74° (über ev. Umsetzungen vgl. Originalarbeit). — Behandelt man das Terpineolnitrosochlorid mit Natriummethylat, darauf unter Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure, so erhält man als Hauptprodukt oben erwähntes Keton $C_{10}H_{14}O$: Sdp.$_{13}$ = 93°, Sdp. 218—220°, $d = 1{,}001$, $n_D = 1{,}4937$, M.R. gefunden 43,72, berechnet für Keton $C_{10}H_{14}O|\overline{\ }$ = 43,71. Oxim $C_{10}H_{14}$: NOH schmilzt bei 124—125° unter Bildung zweier stereoisomerer Modifikationen. Das Semicarbazon $C_{10}H_{14}:N \cdot NH \cdot CONH_2$ schmilzt bei 218° (über Umsetzungen vgl. Originalarbeit).

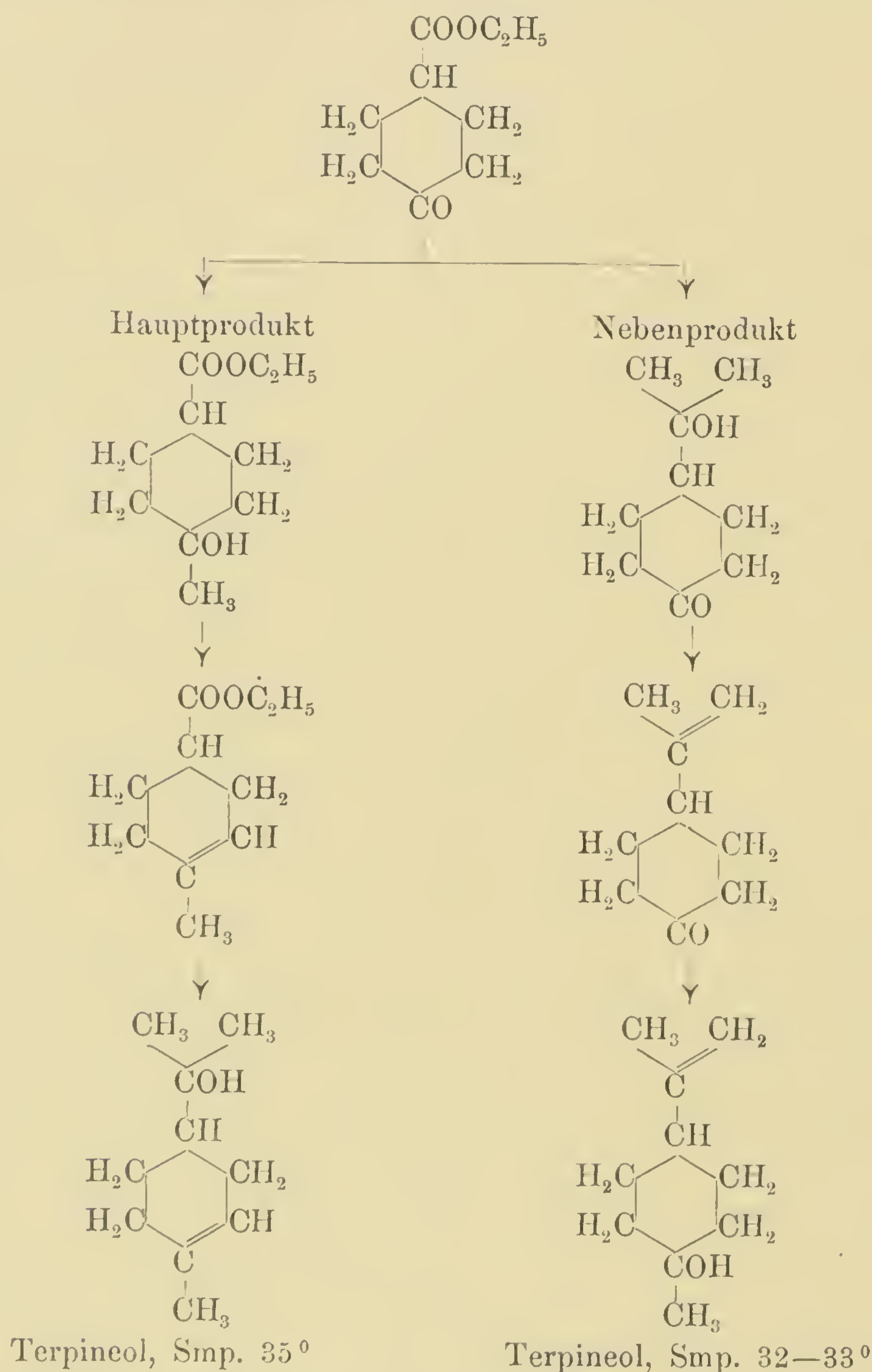
Terpineolnitrosat $C_{10}H_{17}OH \cdot N_2O_4$ schmilzt bei 125°.

Terpineolnitrosit $C_{10}H_{18}O \cdot N_2O_3$ bildet farblose, bei 78° schmelzende Nadeln.

Über die Esterbildung dieses Terpineols ist zu erwähnen, daß nach St. und H. die Acetylierung eine unvollständige ist, da sich beim Kochen mit Acetanhydrid nur ca. 70% Acetat bilden.

Das Phenylurethan $C_{16}H_{23}O_2N$ zeigt nach St. und H. den Smp. 85°.

Synthetisch gewann Perkin jun. (Soc. **85** [1904], 654) das Terpineol vom Smp. 32° aus dem Oxyisopropyl-p-ketohexamethylen, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung des hydrierten Oxytoluylsäureesters erhalten wurde; durch Behandlung des Oxyketons mit Magnesiumjodmethyl usw. resultierte schließlich erwähntes Terpineol. P. ging aus von dem δ-Ketohexahydrobenzoesäureester, der aus β-Jodpropionsäureester und Natriumcyanessigester dargestellt worden war. Folgende Reaktionen mögen die Bildung der Terpineole vom Smp. 35° und 32° erläutern:



Terpineol, Smp. 35° Terpineol, Smp. 32—33°

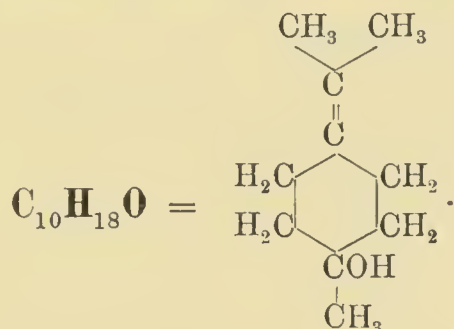
Identifizierung des Terpineols vom Smp. 32°. Dieses Terpineol ist bisher in der Natur nicht nachgewiesen worden; es dürfte sich jedoch empfehlen, nach ev. Verseifung die von 210—215° siedenden Anteile näher zu untersuchen, ebenso dieselbe Fraktion bei künstlich dargestellten Produkten. Nach Ermittelung der physikalischen Daten dürften sich das

Phenylurethan vom Smp. 85°, sowie die durch Oxydation erhaltenen Abbauprodukte zur weiteren Identifizierung eignen.

Zur **Konstitution** ist zu bemerken, daß nach Feststellung der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ durch STEPHAN und HELLE ein Zweifel über die ungesättigte und tertiäre Alkoholnatur dieses Terpineols nicht vorliegen konnte, wie aus der Molekularrefraktion und aus der unvollständigen Veresterung hervorgeht, ebenso aus den Oxydationsprodukten. Für die weitere Aufklärung der Konstitution gaben ebenfalls die Oxydationsprodukte Anhaltspunkte indem die Überführung in p-Toluylsäure jeden Zweifel an oben angegebener Konstitution ausschließt.

Geschichtlich ist zu erwähnen, daß das Terpineol vom Smp. 32° als Bestandteil des Handelsterpineols schon lange in Händen der Chemiker war, daß es aber erst STEPHAN und HELLE in den letzten Jahren gelang, diese Verbindung in zweifellos reinem Zustande abzuscheiden. Auch von diesem Terpineol müssen verschiedene physikalisch isomere Verbindungen existieren, und zwar hauptsächlich eine cis- und trans-Modifikation; jedoch liegen Versuche nach dieser Richtung hin nicht vor.

$\Delta^{4(8)}$-p-Menthenol(1), Terpineol vom Smp. 68—70°



Darstellung. Dieses Terpineol ist ebenfalls in der Natur bisher nicht aufgefunden worden, auch ist es nicht in dem „Handelsterpineol" enthalten, da v. BAEYER (B. **27** [1894], 815) keine Spur des für diesen Alkohol charakteristischen blauen Nitrosochlorids aus dem Rohterpineol gewinnen konnte. Die Entstehung dieses Alkohols aus dem Tribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ (Tribrom 1, 4, 8-p-Menthan) durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, wobei das zugehörige Acetat entsteht, vgl. bei v. BAEYER (B. **27**, 447); die zahlreichen Derivate, namentlich auch seine Beziehung zum Terpinolen, vgl. unter diesem Terpen. — Bei der Wasserabspaltung aus dem Terpin sollte sich dieses Terpineol eigentlich leichter bilden als das Terpineol vom Smp. 32°, da tertiärer Wasserstoff leichter abgespalten werden sollte als sekundärer bzw. primärer; es müssen jedoch hier Lagerungsverhältnisse im Raume der Hydroxylgruppe zu diesem tertiären Wasserstoffatom eine Rolle spielen, insofern als sie in cis- und trans-Stellung zueinander stehen können. Wahrscheinlich befinden sich im Terpin die Hydroxylgruppe und das tertiäre Wasserstoffatom fast ausschließlich in der trans-Stellung, so

daß die Wasserabspaltung viel eher nach der CH_3-Gruppe hin stattfindet. Daß dies jedoch nicht ausschließlich der Fall ist, geht aus der Terpinolenbildung hervor.

Δ^3-p-Menthenol (8) $C_{10}H_{18}O$

ist in ätherischen Ölen als Bestandteil bisher nicht aufgefunden worden. Synthetisch stellt es Perkin (Soc. **87**, 647; Proc. **22**, 72) dar, indem er von der Δ^1-Tetrahydro-p-Toluylsäure ausgeht. Der Ester dieser Säure liefert mit Magnesiummethyljodid in ätherischer Lösung das Δ^3-p-Menthenol (8): Sdp.$_{25}$ = 117—120°, besitzt angenehmen Geruch.

b) Mehrwertige cyklische Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$, $-O_4$ usw.

Die mehrwertigen Alkohole der hydriert-cyklischen Reihe werden ebenso eingeteilt wie die einwertigen, indem wir auch bei ihnen bicyklische Systeme von monocyklischen unterscheiden können.

α) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw.

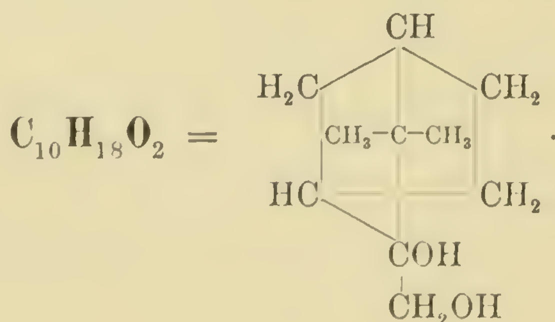
Die hierher gehörigen Alkohole können sich ebenso wie die einwertigen wiederum von Bicykloheptanen und Bicyklohexanen ableiten; weitere bicyklische Systeme sind bisher weder als Bestandteile ätherischer Öle, noch auf künstlichem Wege erhalten worden.

α_1) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw. der Pentoceansysteme (Bicykloheptan-Abkömmlinge).

Nach den Auseinandersetzungen bei den einwertigen bicyklischen Alkoholen des Pentoceansystems haben wir den Kampfer-, Kampfen-, Fenchen- und Isofenchentypus zu unterscheiden, je nach der Stellung des dimethylierten bzw. monomethylierten Kohlenstoffatoms.

Dem Kampfensystem dürfte angehören das zweiwertige gesättigte bicyklische

Kampfenglykol



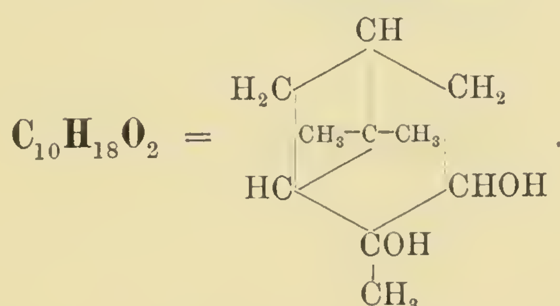
Dieses Glykol wurde zuerst von WAGNER (B. **23** [1890], 2311) durch Oxydation des Kampfens mit verd. Kaliumpermanganatlösung erhalten; Smp. 200°. Über die weiteren Eigenschaften vgl. unter Kampfen. —

Weitere mehrwertige gesättige bicyklische Alkohole des Pentoceansystems sind nicht bekannt.

α_2) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw. des Tetroceansystems (Bicykloheptan-Abkömmlinge).

Es handelt sich um die mehrwertigen Alkohole der Pinangruppe.

Pinenglykol

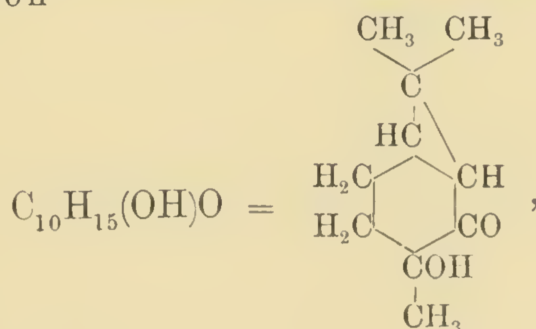


Auch dieses Glykol wurde zuerst von WAGNER (B. **27** [1894], 2270) durch vorsichtige Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat dargestellt; $Sdp._{21}$ = 150—152°. Es ist kristallinisch, äußerst hygroskopisch; durch Umkristallisieren aus Essigäther lassen sich aus ihm Kristalle vom Smp. 76—78° erhalten, jedoch muß dahingestellt bleiben, ob diese nicht ev. vom Nopinen herstammen; allerdings läßt sich die ursprüngliche Substanz durch Kochen mit angesäuertem Wasser in Pinol überführen, während Nopinenglykol einen hydrierten Cuminalkohol geben sollte, jedoch liegen darüber noch keine eingehenden Untersuchungen vor.

α_3) Bicyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw. der Trioceansysteme.

1. Carontypus (Bicykloheptan-Derivate).

Von diesem Typus sind mehrwertige Alkohole bisher nicht erhalten worden. Dagegen ist ein Derivat eines Glykols bekannt, und zwar das Oxycaron



welches nach v. Baeyer (B. **31** [1898], 3208) bei der Behandlung einer methylalkoholischen Lösung von Oxy-1-Brom-8-Tetrahydrocarvon mit Kaliumhydroxyd entsteht; zähflüssiges Öl, rechtsdrehend, $Sdp._{19} = 134$ bis 135^0. Das Oxim $C_{10}H_{17}O_2N$ schmilzt bei 138^0, das Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3$ bei 197^0 und das Phenylurethan $C_{17}H_{21}O_3N$ bei 190^0; mit verd. Schwefelsäure entsteht ein Ketoterpin (vgl. Formeln usw. unter Dihydrocarvon).

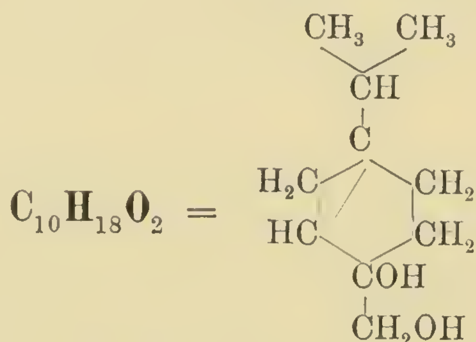
---

2. Tanacetontypus (Bicyklohexan-Derivate).

Das α- und β-Tanaceten, sowie das Pseudotanaceten, das Sabinen, müssen als erste Oxydationsprodukte Glykole $C_{10}H_{18}O_2$ liefern; von diesen ist jedoch nur das

Sabinenglykol

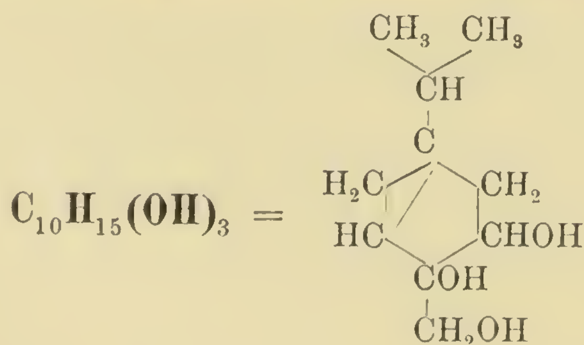
$C_{10}H_{18}O_2$ =



bekannt. Semmler (B. **33** [1900], 1459; B. **35** [1902], 2046) erhält das Glykol durch vorsichtige Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganatlösung; $Sdp._{15} = 148—150^0$, Smp. 54^0. Über weitere Eigenschaften und Derivate vgl. unter Sabinen.

Ein dreiwertiger Alkohol, das Sabinolglycerin

$C_{10}H_{15}(OH)_3$ =

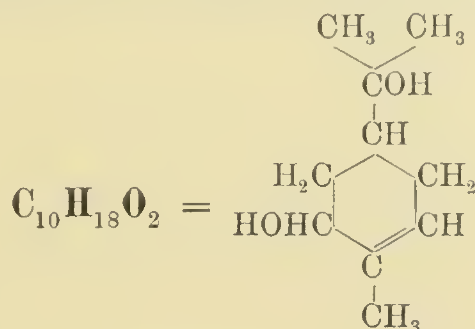


wurde von Semmler (B. **33** [1900], 1459) durch Oxydation des Sabinols gewonnen: Smp. $152—153^0$. Über weitere Eigenschaften und Abkömmlinge vgl. Bestandteil „Sabinol".

β) Monocyklische mehrwertige Alkohole $C_{10}H_{18}O_2$, $-O_3$ usw.

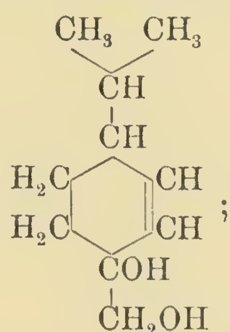
Diese Alkohole müssen einfach ungesättigt sein.

Sobrerol (Pinolhydrat) = p-Menthen-1-diol (6, 8)



entsteht aus Pinen (vgl. dieses) sowohl in aktivem, als auch in inaktivem Zustande. Die aktive Modifikation schmilzt nach Armstrong und Pope (Chem. Ztg. **1890**, 838; Soc. **59**, 311; B. **24**, Ref. 763) bei 150°, $[\alpha]_D = \pm 150°$ in 5%iger alkoholischer Lösung, während das i-Sobrerol bei 131° schmilzt. Das Pinolhydrat findet sich wahrscheinlich zuweilen als Bestandteil ätherischer Öle und ist häufig mit dem Terpinhydrat verwechselt worden. Bei längerem Stehen von Terpentinöl unter Einwirkung von Luft und Wasser entsteht Sobrerol; das letztere löst sich in konz. H_2SO_4 mit himbeerroter Farbe, während das Terpin nur in größeren Mengen ein langsam in ziegelrot übergehendes Gelb hervorruft. Vgl. Ginzberg (C. **1897**, II, 419) und das Weitere unter Pinen.

Die hierher gehörigen mehrwertigen Alkohole können auch durch partielle Oxydation von Terpenen mit zwei doppelten Bindungen entstehen. So erhielt Wallach (A. **340**, 12) ein **Glykol** $C_{10}H_{18}O_2$ aus dem ps-(β-) Phellandren, dem er folgende Konstitution zuschreibt:



;

als Eigenschaften gibt Wallach an: schwer bewegliche, farblose Masse, $Sdp._{10} = 150°$.

Über weitere Eigenschaften und Derivate dieses Glykols vgl. Phellandren.

---

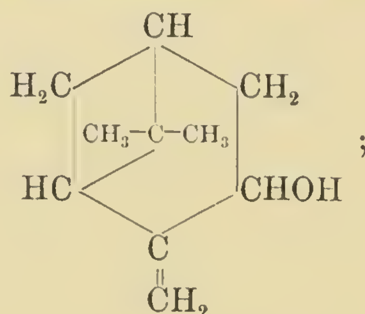
3. Hydriert-cyklische Alkohole der Formel $C_nH_{2n-4}O$.

In der hydriert-cyklischen, gesättigten Reihe haben wir als wichtigste Alkohole das Menthol, Borneol und den Tanacetylalkohol kennen gelernt;

der Reihe $C_nH_{2n-2}O$ gehören die Terpineole an, jedoch enthalten diese nur einen Ring und außerdem eine doppelte Bindung. Auch lernten wir mehrwertige Alkohole kennen, welche Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, als auch C_nH_{2n-2} waren. Die nächst niedere Gruppe C_nH_{2n-4} umfaßt nur einwertige Alkohole, denen also die Bruttoformel $C_nH_{2n-4}O$ zukommt. Auch hierher gehören sowohl bicyklische, als auch monocyklische Repräsentanten.

α) Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$.

Bicyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$, welche dem Pentoceansystem, dem Kampfer-, Kampfen-, Fenchen- oder Isofenchentypus angehören, sind bisher nicht erhalten worden. Dagegen scheinen Abkömmlinge des Tetroceansystems, der Pinangruppe, hierher zu gehören. WALLACH (A. **277**, 149; **300**, 287) stellte aus dem Pinylamin mittels salpetriger Säure das Pinocarveol $C_{10}H_{16}O$ dar, dem vielleicht folgende Konstitution zukommt:

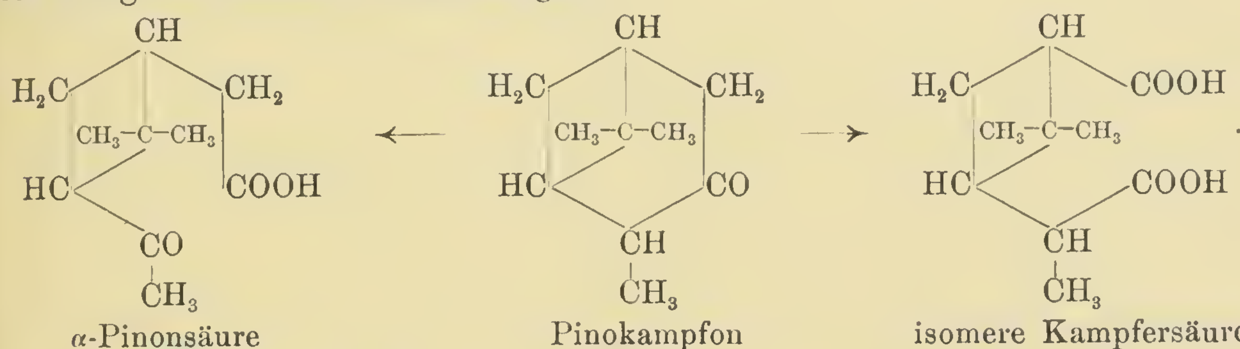


;

Sdp. 215—218°, d_{22} = 0,978, n_D = 1,49787 usw. (vgl. unter Pinen). Dieses Pinocarveol ist von WALLACH (Nachr. K. Ges. Göttingen **1905**, Heft **1**, 3) im Nachlauf des Öles von *Eucalyptus Globulus* in Esterform aufgefunden worden (vgl. auch G. u. H., S. 692); Sdp.$_{12}$ = 92°, d_{20} = 0,9745, n_D = 1,4963 und $[\alpha]_D = -52,45^0$ in 12,75 %iger Lösung.

In einer neueren Arbeit (A. **346**, 221) berichtet WALLACH ebenfalls über Pinocarveol und Pinocarvon. W. findet für synthetisches Pinocarveol: Sdp.$_{12}$ = 100—102°, d_{18} = 0,980, n_D = 1,4988, M.R. = 45,52 (ber. 45,05). Das Phenylurethan $C_{10}H_{15}OCO \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 82—84°. Das Pinocarveol geht durch wasserentziehende Mittel leicht in p-Cymol über. — Das Pinocarvon $C_{10}H_{14}O$, regeneriert aus dem Semicarbazon, zeigt: Sdp.$_{12}$ = 95°, d_{20} = 0,984, n_D = 1,5050, M.R. = 45,20 (ber. für Keton $C_{10}H_{14}O$⌈ = 43,72, Enol ⌈ = 44,66). Das Pinocarvoxim schmilzt bei 98° und gibt reduziert mit Na und Alkohol Base $C_{10}H_{15}NH_2$ (?), Sdp.$_{12}$ = 87—88°, die verschieden ist vom Pinylamin. Durch Oxydation des Pinocarvons und Pinocarveols entsteht Pinsäure. W. schlägt ev. eine Methylenbindung nach der Seitenkette für Pinocarvon und Pinocarveol vor. — W. berichtet dann über den Alkohol, der in den hochsiedenden Anteilen von *Euc. Globulus* als Ester vorkommt; der Alkohol zeigt: Sdp.$_{12}$ = 92°, d_{20} = 0,9745, n_D = 1,49630, $[\alpha]_D = -52,45^0$ bzw. $-58,92^0$; das Phenylurethan schmolz hauptsächlich bei 82—84°, $[\alpha]_D = -4,108^0$. W. spricht diesen Alkohol als die optisch aktive Modifikation des Pinocarveols an; das Oxim zeigte einen niedrigeren Schmelz-

punkt, als das Pinocarvoxim. — W. bringt (a. a. O., S. 231) ferner Mitteilung über Carvopinon, das dem Nitropinen entsprechende Keton $C_{10}H_{14}O$. Durch Behandlung mit Schwefelsäure entsteht aus dem Nitrosopinen Carvacrol, als Zwischenstufe wurde durch Einwirkung von Oxalsäure ein Carvopinon $C_{10}H_{14}O$ erhalten, $Sdp._{12} = 94—96^0$, jedoch beträgt die Ausbeute nur 3—4 %; Semicarbazon $C_{10}H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ ist oberhalb 300^0 noch nicht geschmolzen; das Keton läßt sich nicht regenerieren. — Für das Pinokampfon (a. a. O., S. 235) ist nachzutragen, daß ein Dibrompinokampfon $C_{10}H_{14}Br_2O$ vom Smp. 118—119° dargestellt wurde. Durch Oxydation des Pinokampfons wurde α-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ gewonnen, ferner eine isomere Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$, indem der Ring an anderer Stelle aufgeht:

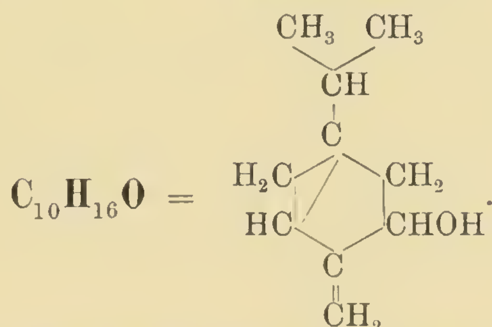


Schließlich berichtet W. über Pinylamin und über Amidoterebenthen (vgl. auch PESCI und BETTELLI, G. **16** [1896], 337). Für das Amidoterebenthen fand W.: $Sdp._{12} = 95^0$, aus d-Pinen: $d_{19} = 0{,}9325$, $n_D = 1{,}4960$, $\alpha_D = -1^0\,37'$ (6,15 %ige Lösung in 1 dcm-Rohr, aus l-Pinen); $d_{20} = 0{,}9320$, $n_D = 1{,}4957$, $\alpha_D = -1^0\,55'$ (6,05 %iger Lösung). W. ist der Meinung, daß das Amidoterebenthen ev. dem Nopinen seine Entstehung verdanke.

In der Natur ist als Bestandteil ätherischer Öle bisher nur ein Alkohol dieser Klasse, der nicht zum Carontypus des Trioceansystems, sondern zum Tanacetontypus gehört, aufgefunden worden, und zwar das

264. Sabinol = $\Delta^{2(7)}$-Methyl(2)-isopropyl(5)-Bicyklo(0, 1, 3)-hexan-ol (3)

$C_{10}H_{16}O$ =



Vorkommen, Isolierung usw. Das Sabinol findet sich hauptsächlich im Sadebaumöl (*Juniperus Sabina* L.); letzteres gehört zu den seit langer Zeit bekannten ätherischen Ölen. SCH. u. Co. (SCH. **1895**, II, 39) machten zuerst auf die Anwesenheit eines eigentümlichen Alkohols in diesem Öl aufmerksam, welcher im Geruch an Tanaceton erinnert und beim Acetylieren

einen Ester gibt, der nach Sadebaum riecht; für das Rohöl wurde gefunden: $d_{15} = 0,924$, opt. Drehung $= + 49^0 34'$; der Alkohol war nicht nur als Acetat, sondern auch im freien Zustande vorhanden. Es wird unentschieden gelassen, welche Bruttoformel dem Alkohol zukommt. Die quantitative Verseifung des ursprünglichen Öles ergab, daß die Menge des in ihm enthaltenen Esters 40,2 % beträgt; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid läßt sich der Estergehalt auf 54,25 % erhöhen, wobei man im Auge behalten muß, daß sich das Sabinol nicht vollständig acetylieren läßt.

Fromm (B. **31** [1898], 2025) nennt den Alkohol, der im Sadebaumöl vorkommt, Sabinol und stellt für ihn die Formel $C_{10}H_{16}O$ fest; ferner wird konstatiert, daß das Sabinol ungesättigt ist, Halogen absorbiert usw. Durch Oxydation wird aus ihm Tanacetondicarbonsäure erhalten, wodurch das Sabinol in nahe Beziehung zum Tanaceton gebracht wird. — In einer weiteren Abhandlung (B. **33**, 1191) beschäftigt sich Fromm besonders mit der Konstitution der Tanacetondicarbonsäure.

Semmler (B. **33** [1900], 1458) stellt die physikalischen Daten des Sabinols fest und beweist, daß die doppelte Bindung in der Seitenkette stehen muß und daß ein bicyklisches System vorliegt.

Hildebrandt (Z. f. physiol. Ch. **33**, 579 und A. Pth. **45**, 110) zeigt, daß das Sabinol im Organismus in eine gepaarte Glukuronsäure übergeht. — Ebenso beschäftigen sich Fromm und Clemens (Z. für physiol. Chem. **40** [1903], 251 und **41** [1904], 243) mit dem Verhalten des Sabinols im tierischen Organismus. — Vgl. ferner über Sabinol in pharmakologischer Hinsicht Matzel (Inaug.-Diss. Halle 1905). —

Über das ev. Vorkommen des Sabinols im ätherischen Öl von *Juniperus phoenicea* L. (*J. ph.* ist in den Mittelmeerländern einheimisch) vgl. Umney und Bennett (Pharmaceutical Journ. **75** [1905], 827).

Außer im Sadebaumöl ist das Sabinol ev. auch im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) vorhanden (Sch. **1904**, I, 34). In einer Fraktion $Sdp._{3-4} = 70—85^0$ dieses Öles dürfte sich dieser Alkohol im freien oder veresterten Zustande finden; durch Feststellung der physikalischen Daten und durch Oxydationsresultate glauben Sch. u. Co. das Vorkommen des Sabinols im Cypressenöl als wahrscheinlich hinstellen zu müssen, da bei der Oxydation ein Gemisch einer selbst bei 250° noch nicht schmelzenden mit einer zwischen 130 und 140° schmelzenden Säure erhalten wurde.

Zur **Isolierung** des Sabinols dürfte sich am besten die wiederholte fraktionierte Destillation eignen. Synthetisch ist das Sabinol bisher nicht erhalten worden.

Physik. Eig. des Sabinols. Sch. u. Co. (Sch. **1895**, II, 40) geben für den alkoholischen Bestandteil des Sadebaumöls an: Sdp. 210—213°, $Sdp._{20} = 105—107^0$.

Fromm (B. **31**, 2025): Sdp. 208—209°.

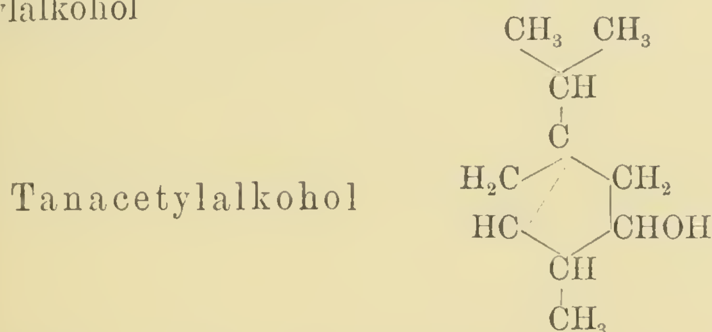
Semmler (B. **33**, 1458): $d_{20} = 0,9432$, $n_D = 1,488$, M. R. = 46,5, während sich für $C_{10}H_{16}O\overline{|}$ = 45,0 berechnet.

Sch. u. Co. für Sabinol aus Cypressenöl: Sdp. 208—212°, $d = 0,9433$, $\alpha_D = + 14^0 8'$.

Der Siedepunkt des Sabinols dürfte unter 760 mm Druck bei ca. 212 bis 213° liegen.

Physiol. Eig. des Sabinols. Das Sabinol besitzt einen eigentümlichen, an den des Sadebaums erinnernden Geruch, der jedoch nicht so angenehm ist, wie der des Tanacetons; es gehört zu den chemisch stark auf den Organismus einwirkenden Verbindungen und geht innerlich eingegeben in eine Glukuronsäure über (vgl. oben).

Chem. Eig. des Sabinols. Durch vollständige Reduktion sollte das Sabinol in Tanacetan $C_{10}H_{18}$ übergehen; jedoch ist diese vollständige Reduktion bisher nicht ausgeführt worden. Dagegen ist es SEMMLER (B. **33**, 1461) gelungen, aus Sabinol durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol



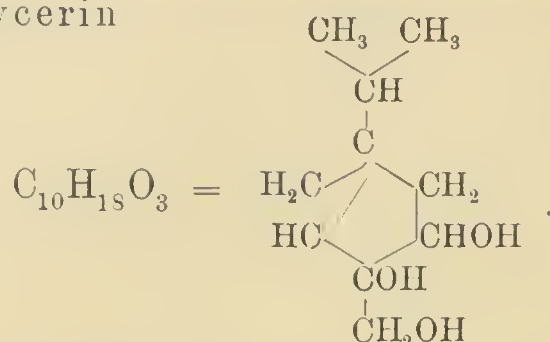
zu erhalten, während die Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol nicht vollständig vor sich ging; der Tanacetylalkohol zeigte: Sdp. 208°, $n_D = 1{,}464$, $d_{20} = 0{,}920$; er ging mit Chromsäure oxydiert in Tanaceton über, das durch das Oxim vom Smp. 52° charakterisiert wurde. Über die Überführung des Tanacetylalkohols in Tanacetan s. beim Tanacetylalkohol.

Gegen Halogene erweist sich das Sabinol als ungesättigt, so daß sie lebhaft absorbiert werden, jedoch ist es bisher nicht möglich gewesen, ein kristallisiertes Additionsprodukt zu erhalten. Auch Halogenwasserstoffsäuren werden lebhaft vom Sabinol absorbiert; es treten jedoch bald weitergehende Reaktionen ein, indem z. B. Salzsäure wasserentziehend einwirkt und Cymol $C_{10}H_{14}$ bildet (FROMM, B. **31**, 2030; B. **33** [1900], 1208): Sdp. 175°, wird in p-Oxyisopropylbenzoësäure vom Smp. 155—156° übergeführt; ebenso wird Cymol aus der gepaarten Glukuronsäure gewonnen. Nach SEMMLER (B. **33**, 1463) entsteht Cymol bereits, wenn man zu einer Auflösung von Sabinol in absolutem Alkohol nur wenige Tropfen einer Säure hinzusetzt: Sdp. 176°, $d_{20} = 0{,}860$, $n_D = 1{,}488$.

Verhalten des Sabinols gegen wasseranlagernde bzw. -abspaltende Mittel und Sauerstoff. Durch einfache Wasseranlagerung sollte man vom Sabinol aus zu einem zweiwertigen Alkohol des Tanacetontypus gelangen; jedoch vollzieht sich die Sprengung des Dreirings unter Cymolbildung so schnell, daß das Glykol bzw. Glycerin bisher nicht gefaßt werden konnte. — Die Oxydation verläuft verschieden, je nachdem Chromsäure, Salpetersäure oder Kaliumpermanganat Verwendung findet. Erstere beiden Oxydationsmittel liefern fast ausschließlich Säuren der Benzolreihe, da unter Wasserabspaltung sich zunächst Cymol bildet, das seinerseits zu p-Toluyl- bzw. Terephtalsäure oxydiert wird. — Mit $KMnO_4$ in verd. Lösung entsteht jedoch zunächst das

Sabinolglycerin

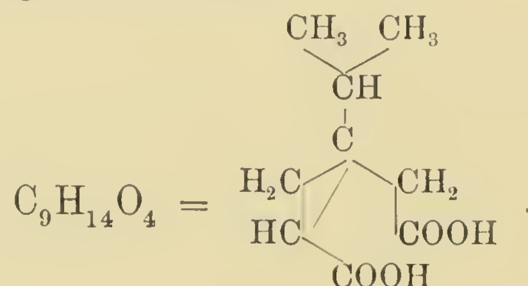
$C_{10}H_{18}O_3$ =



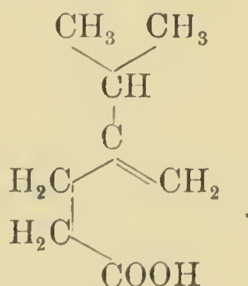
(SEMMLER, B. **33**, 1460); Smp. 152—153°. Durch Behandlung mit wenig Säure in wäßriger Lösung geht das Sabinolglycerin alsbald in eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ über, die hauptsächlich aus Cuminalkohol besteht, indem zunächst ein Molekül Wasser unter Sprengung des Dreirings angelagert wird, alsdann drei Moleküle Wasser im Kern abgespalten werden; Sdp. 244°, $d_{20} = 0{,}972$, $n_D = 1{,}521$, während reiner Cuminalkohol zeigte: Sdp. 245°, $d = 0{,}978$, $n_D = 1{,}5217$, M. R. = 46,8, während sich für $C_{10}H_{14}O$ M. R. = 46,37 berechnet. — Oxydiert man das Sabinolglycerin mit Kaliumpermanganat weiter, so erhält man die

α-Tanacetogendicarbonsäure

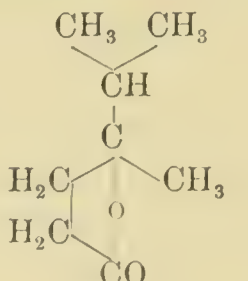
$C_9H_{14}O_4$ =



FROMM (B. **31**, 2030) hatte diese Säure durch direkte Oxydation des Sabinols gewonnen; Smp. 140°. Sie liefert mit Essigsäureanhydrid das Tanacetogendicarbonsäureanhydrid vom Smp. 55°. Durch Erhitzen führt FROMM die Dicarbonsäure unter CO_2-Abspaltung in eine einbasische Säure $C_8H_{14}O_2$ vom Sdp. 229° über (vgl. Tanaceton). Ich gebe dieser Säure folgende Konstitution:



Nach FROMM entsteht bei der Destillation außerdem ein Lakton $C_8H_{14}O_2$ vom Sdp. 227—228°, das folgendermaßen konstituiert sein dürfte:



Vgl. aber FROMM (B. **31**, 2031 und B. **33**, 1204).

Versuche NOCl, N_2O_3 usw. an Sabinol anzulagern liegen nicht vor.

Auch die Ester des Sabinols sind verhältnismäßig wenig studiert worden; ein Phenylurethan wurde bisher nicht erhalten.

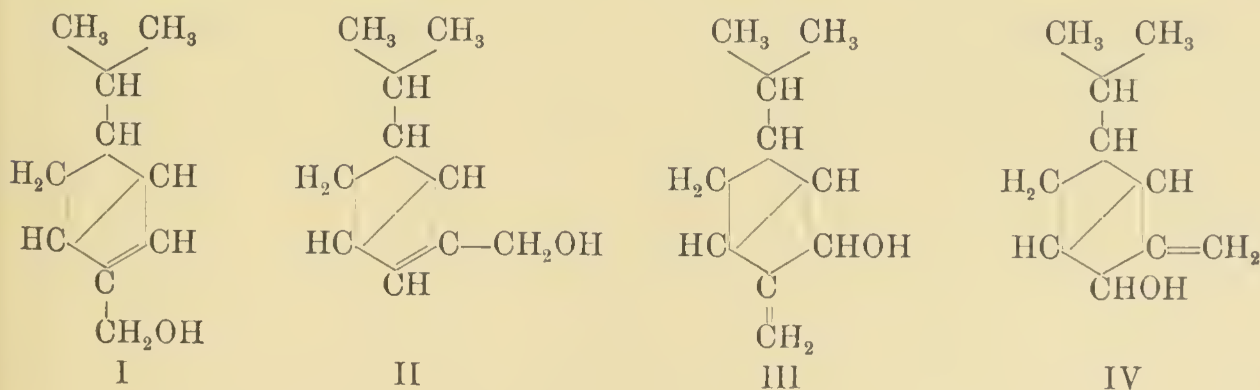
Sabinylacetat $C_{10}H_{15}OCOCH_3$ findet sich als Bestandteil im Sadebaumöl und ev. im Cypressenöl; Sdp. 222—224° (B. **31**, 2029). Auf künstlichem Wege läßt sich das Sabinol nicht vollständig in Sabinylacetat überführen, da hierbei teilweise Bildung von Cymol eintritt; durch wiederholtes Fraktionieren des Reaktionsproduktes erhielt FROMM schließlich Sabinylacetat vom Sdp. 225°.

Sabinolglukuronsäure. Innerlich eingegeben wandelt sich das Sabinol in eine Sabinolglukuronsäure um (HILDEBRANDT, C. **1901**, I, 53; FROMM und HILDEBRANDT, C. **1901**, II, 1273; FROMM und CLEMENS, C. **1904**, I, 303 und FROMM, C. **1904**, I, 1095); in der letzten Arbeit wird angegeben, daß sich das Sabinol mit der Glukuronsäure paart und nicht, wie zuerst angenommen wurde, mit einer Penturonsäure.

Das Sabinol zeigt gegen Zinkstaub ein eigentümliches Verhalten, indem es schon durch Destillation darüber größtenteils in Tanaceton umgelagert werden kann, wobei also intramolekular die doppelte Bindung des Sabinols durch die Alkoholgruppe reduziert wird und letztere in die Ketogruppe übergeht; das entstandene Tanaceton wurde durch sein bei 52° schmelzendes Oxim charakterisiert.

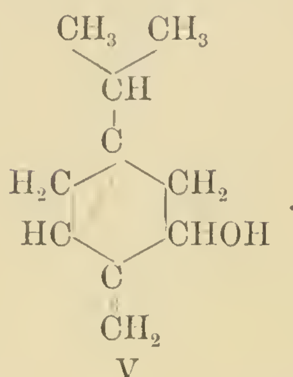
Identifizierung des Sabinols. Das Sabinol zeigt bei seiner Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ charakteristische physikalische Konstanten, welche nach ev. Verseifung von den zwischen 208 und 214° siedenden Anteilen genommen werden; namentlich ist auch das hohe Volumgewicht von ca. 0,943 charakteristisch. Von chemischen Reaktionen ist alsdann besonders wichtig die verhältnismäßig glatte Bildung der Tanacetondicarbonsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, während Tanacetylalkohol, Tanaceton usw. besonders α-Ketosäuren liefern; der Smp. der α-Tanacetondicarbonsäure liegt bei ca. 142°.

Konstitution des Sabinols. Die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ wurde von FROMM (B. **31** [1898], 2025) ermittelt. FROMM zieht für Sabinol folgende Formeln in Betracht:

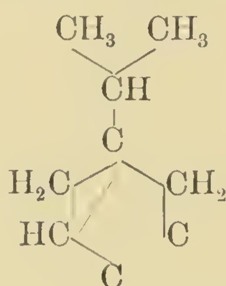


Bald darauf (B. **33**, 1191) nimmt FROMM als wahrscheinlichste die Formel III an, indem er sich besonders auf den leichten Übergang des in Cymol stützt.

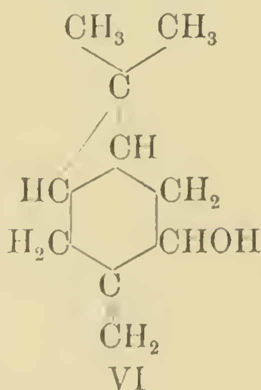
SEMMLER (B. **33**, 1458) gibt dem Sabinol die Formel:



Nach der Molekularrefraktion und nach dem ganzen chemischen Verhalten des Sabinols steht fest, daß es ein Alkohol ist und eine doppelte Bindung enthält, ebenso daß es ein bicyklisches System aufweist, wie schon aus dem bei Berechnung der Molekularrefraktion sich ergebenden charakteristischen Increment hervorgeht. Das bicyklische System muß aber jenes des Tanacetons sein, da wir durch Oxydation des Sabinols einmal leicht die Tanacetondicarbonsäure erhalten, alsdann aber auch den Alkohol durch Zinkstaub leicht zu Tanaceton isomerisieren können. Hiernach muß zweifellos im Sabinol die Gruppierung:



vorhanden sein, wenn wir die SEMMLERsche Tanacetonformel zugrunde legen. Nach den Oxydationsresultaten desselben Forschers muß die doppelte Bindung in der Seitenkette liegen, da aus Sabinol ein Glycerin erhalten wird, das unter Wasserabspaltung in Cuminalkohol übergeht, so daß Konfiguration V für das Sabinol allein übrig bleibt, wenn wir in Betracht ziehen, daß nach SEMMLER das Sabinol zu Tanaceton invertiert werden kann. Da aber in letzterem Molekül neben der Ketogruppe zweifellos eine Methylengruppe stehen muß, da das Tanaceton eine Benzyliden- und Oxymethylenverbindung bildet, so fallen Formeln I bis IV für Sabinol fort. Es erübrigt hinzuzufügen, daß nach der KONDAKOWschen Formel des Tanacetons dem Sabinol (Chem. Z. **26** [1902], 720) folgende Konstitution:



zukommen müßte. Über die Gründe, die gegen diese Formel sprechen, vgl. Tanaceton; hier sei nur erwähnt, daß die α-Tanacetondicarbonsäure nach dieser Formel eine Adipinsäure sein müßte; in diesem Falle dürfte sie aber nicht mit so großer Leichtigkeit ein Anhydrid bilden, wie es die Tanacetondicarbonsäure in der Tat tut.

Zur **Geschichte** des Sabinols ist zu bemerken, daß, obwohl das Sadebaumöl seit langer Zeit bekannt ist, und obwohl bereits DUMAS sich mit der chemischen Zusammensetzung dieses Öles beschäftigte, es erst im letzten Jahrzehnt gelungen ist, in diesem Öl einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$, der nicht nur frei, sondern in beträchtlicher Menge auch als Acetat vorhanden ist, nachzuweisen. Die ev. Anwesenheit im Cypressenöl wurde noch etwas später konstatiert. Die Aufklärung der Konstitution des Sabinols fällt zusammen mit jener des Tanacetons und konnte ebenfalls erst in den letzten Jahren gefördert werden. Das Sabinol gehört zu den Pseudoverbindungen, die von SEMMLER von den n-Verbindungen abgetrennt wurden; zugleich mit dem Sabinen wurde an diesen beiden Verbindungen in zweifellos sicherer Weise das Vorkommen dieser Körperklasse in den ätherischen Ölen das erste Mal festgestellt. Aus diesen Gründen spielt sich auch die chemische Untersuchung erst in den letzten Jahren ab; die heute besonders angenommene Formel V wurde erst im Jahre 1900 von SEMMLER aufgestellt. — Die Anwendung des Sabinols ist eine äußerst beschränkte, und es dürfte eine solche nur zu medizinischen Zwecken stattfinden.

Siehe Tabelle „Sabinol" S. 210.

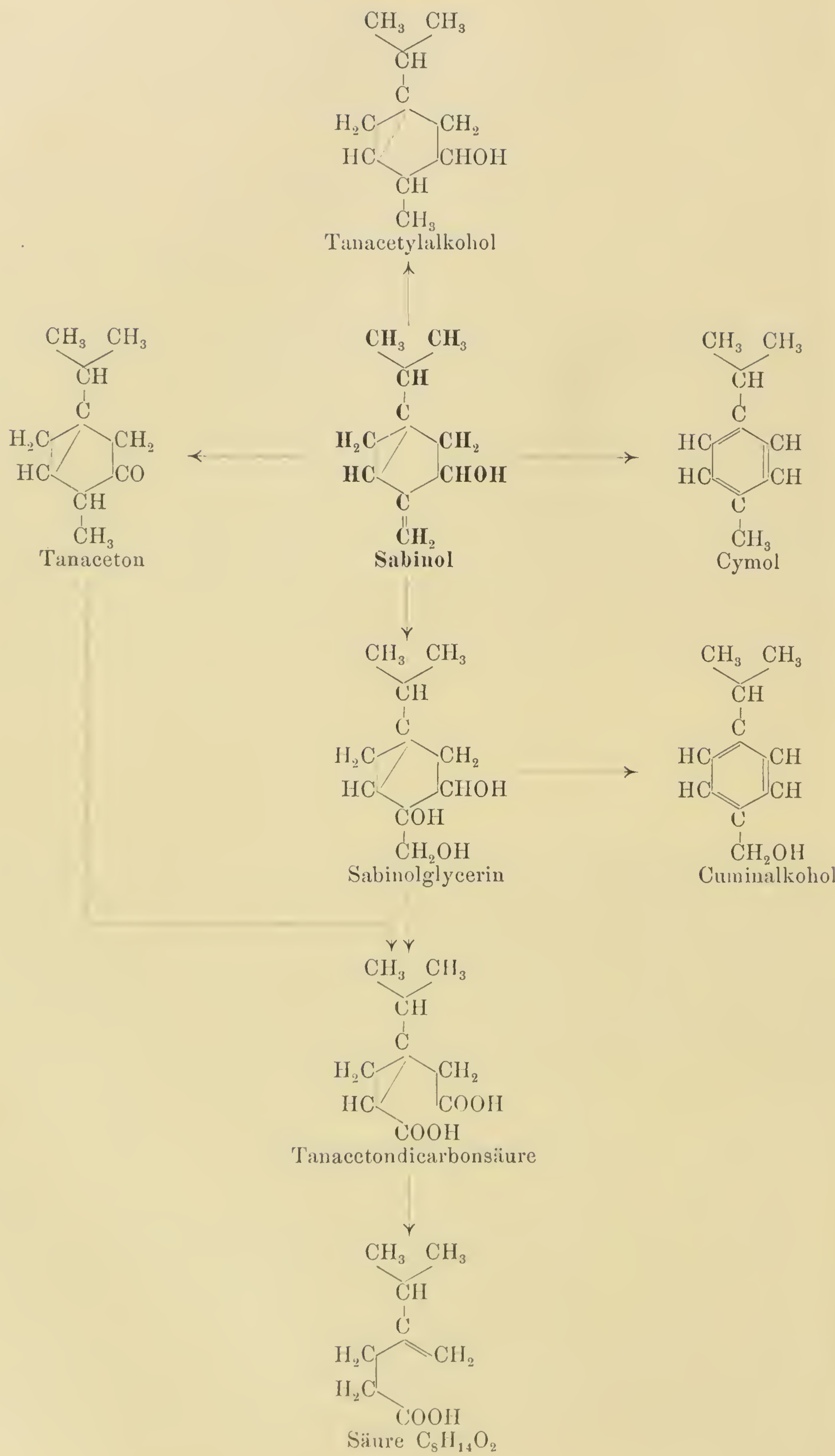
Es ist zweifelhaft, ob der Alhohol, welcher sich im Römisch-Kamillenöl (*Anthemis nobilis*) neben Hexylalkohol findet, ev. identisch ist mit Sabinol, oder ev. mit Myristicol, Alantol usw. Da die Konstitution der drei Alkohole Anthemol, Myristicol, Alantol durchaus nicht feststeht, ja wir nicht einmal wissen, ob in ihnen besondere Alkohole vorliegen und sie nicht vielmehr identisch sind mit einem der bisher beschriebenen, so mögen sie an dieser Stelle anhangsweise Erwähnung finden.

---

265. Anthemol $C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. FITTIG und KOEBIG (A. **195**, 104) stoßen bei der Untersuchung des Römisch-Kamillenöls (*Anthemis nobilis* L.) auf einen Alkohol, den sie als Terpenalkohol ansprechen, da er die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ aufweise. Es ist zweifelhaft, ob sich dieser Alkohol in größerer Menge in freiem Zustande im Öl findet, jedoch ist anzunehmen, daß neben verestertem Alkohol auch freier vorkommt.

F. und K. haben das Rohöl fraktioniert destilliert und die über 220° siedenden Anteile verseift, da bei weiterem Destillieren Zersetzung eintrat;


CH3 CH3
CH
C
H2C CH2
HC CHOH
CH
CH3
Tanacetylalkohol
Tanaceton
Sabinol
Cymol
Sabinolglycerin
Cuminalkohol
Tanacetondicarbonsäure
Säure C8H14O2

die alkoholischen Bestandteile ließen sich ziemlich leicht in zwei Anteile zerlegen: 1. Sdp. 152—153° = Hexylalkohol, 2. Sdp. 213,5—214,5°; letzterer zeigt eigentümlich kampferartigen Geruch, läßt sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz ohne Zersetzung destillieren und gibt bei der Analyse auf die Formel $C_{10}H_{16}O$ stimmende Werte. — Ferner wurde für Anthemol beobachtet: $d_{15} = 0{,}9544$, $\alpha_D = -33^0 35'$, $n_{D_{21}} = 1{,}48015$. (Diese Zahlen sind bisher nicht veröffentlicht.)

Chem. Eig. des Anthemols. Reduktionsversuche liegen nicht vor. — Beim Oxydieren mit Chromsäure wurde nur Kohlensäure und Wasser erhalten; verd. Salpetersäure oxydierte in zwei Tagen das Anthemol zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

Von Estern stellten F. und K. das Anthemolacetat $C_{10}H_{15}OCO \cdot CH_3$ dar, indem sie den Alkohol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kochten, wobei er fast quantitativ verestert wurde; Sdp. des Esters 234 bis 236°, aus dem durch Verseifung das Anthemol regeneriert werden konnte. — Im wesentlichen ist das Anthemol im Römisch-Kamillenöl an Angelica- und ev. Tiglinsäure gebunden, wenn letztere nicht beim Verseifen aus ersterer entsteht.

Zur **Identifizierung, Konstitution und Geschichte** des Anthemols ist wenig zu bemerken; außer allem Zweifel dürfte nur die Bruttoformel stehen. Dem Siedepunkt nach wird es in die Nähe des Sabinols gerückt; da es sich ziemlich glatt verestern läßt, dürfte ein sekundärer oder primärer Alkohol vorliegen.

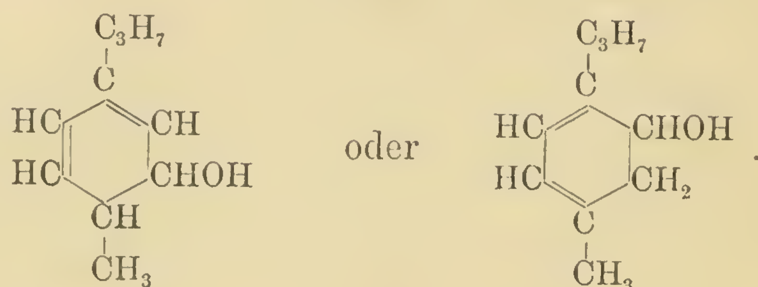
---

266. Myristicol $C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. In der Literatur finden sich Angaben, daß im Muskatnußöl (*Myristica fragrans* L.) ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ vorkommt, den GLADSTONE (Soc. II, 2, 1; J. **1863**, 545) daraus durch fraktionierte Destillation isoliert haben will. Außer einem dem Carven ähnlichen Terpen gewann er einen sauerstoffhaltigen Körper vom Sdp. 224° und dem Volumgewicht 0,9466. In der nächsten Arbeit (Soc. II, **10**, 1; J. **1872**, 816) berichtet GLADSTONE weiter über das Myristicol und gibt an: Sdp. = 224°, $d_{20} = 0{,}9466$, Brechungsindex A bei 20° = 1,4848, Pol. = + 31°.

WRIGHT (B. **6**, 147; J. **1873**, 369) zerlegt das Muskatnußöl ebenfalls in verschiedene Fraktionen und erhält einen von 200—218° siedenden Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, welcher Myristicol sein soll. Außerdem will WRIGHT dieses Myristicol im Pomeranzenöl zu 0,3°/₀ gefunden haben. Von diesem letzteren Fall hat STEPHAN (J. pr. II, **62** [1901] 531) nachgewiesen, daß dies Myristicol jedenfalls identisch ist mit d-Terpineol, welches von diesem Forscher in exakter Weise im Pomeranzenschalenöl nachgewiesen wurde. Es bleibt immerhin fraglich, was vom Myristicol aus Muskatnußöl zu halten ist. Nach WRIGHT ist das Myristicol des

Muskatnußöls mit wasserentziehenden Mitteln leicht in Cymol überzuführen. Man erhält ferner aus dem Myristicol mit PCl_5 den Körper $C_{10}H_{15}Cl$, welcher bei höherer Temperatur in Salzsäure und p-Cymol zerfällt, wonach man im Myristicol einen Alkohol zu sehen hat. Brühl (B. **21** [1888], 472) meint, daß man die Konstitution des Myristicols ev. durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken könne:



Vgl. auch Semmler (B. **23** [1890], 1803 und B. **24** [1891], 3818).

In letzter Zeit ist von Thoms (B. der Deutsch. Pharm. Ges. **14** [1904], 27) bei der Untersuchung des ätherischen Öles von *Monodora Myristica* Dunal auf die ev. Identität eines Bestandteils desselben mit dem Myristicol aufmerksam gemacht worden: es wurde fraktioniert destilliert: die dritte Fraktion besaß $Sdp._{16} = 110—116^0$. In der ersteren waren noch Terpene vorhanden, jedoch stimmte die dritte auf $C_{10}H_{16}O$; die Eigenschaften und das Verhalten dieses Körpers entspreche ganz den Angaben, die über das Myristicol gemacht worden sind.

Alle diese Befunde über das Myristicol sind von neuem an größeren Mengen Ausgangsmaterial zu prüfen, um die Existenz eines Alkohols $C_{10}H_{16}O$ von den Eigenschaften des Myristicols nachzuweisen. — Zu einem ähnlichen Resultat kommen wir bei der Betrachtung der Untersuchungsergebnisse des Alantols.

267. Alantol $C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Im Alantöl (*Inula Helenium*) findet sich das Alantlakton, dem kleine Mengen von Alantsäure, Alantol usw. beigemengt sind (Kallen, B. **6** [1873], 1506; B. **9** [1876], 154). Das Alantol soll gegen 200^0 sieden und mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff geben, der bei 175^0 siedet, mit Chromsäure oxydiert, Terephtalsäure liefert und demnach wohl Cymol sein dürfte. Bei diesen dürftigen Angaben ist es schwer zu entscheiden, ob ein Alkohol, Keton usw. vorliegt, oder ob wir es überhaupt mit einem einfachen Stoff zu tun haben: erst weitere Untersuchung kann hierüber Aufklärung geben.

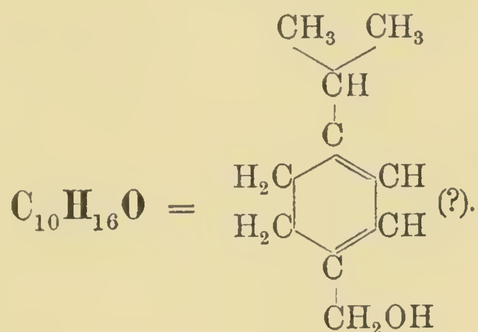
β) Monocyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$.

Die hierher gehörigen Alkohole dürften sich sämtlich vom p-Menthan ableiten und monocyklisch ungesättigt sein. Wir können es mit primären, sekundären und tertiären Alkoholen zu tun haben; jedoch sind bisher nur wenige Repräsentanten dieser Gruppe dargestellt bzw. als Bestandteile ätherischer Öle aufgefunden worden.

$β_1$) Primäre monocyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$.

Theoretisch könnte die primäre Alkoholgruppe in der Isopropylgruppe vorhanden oder die Methylgruppe in CH_2OH umgewandelt sein. Alkohole der ersteren Klasse sind bisher nicht gewonnen worden, dagegen kennt man Repräsentanten der zweiten Gruppe.

268. Gingerol



Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Im Jahre 1904 (Sch. **1904**, I, 53; II, 43) untersuchten Sch. u. Co. ein Gingergrasöl, dessen Stammpflanze unbekannt ist, und welches häufig verfälscht im Handel vorkommt, das aber in vorliegendem Falle frei von den gewöhnlichen Verfälschungen war (vgl. auch Gildemeister und Stephan, Ar. **234** [1896], 326); es gelang, einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ in diesem Öl festzustellen, welcher darin auch verestert vorkommt. Die Hauptmenge des verseiften Öles siedete unter 10 mm Druck bei 106°; $d_{15} = 0{,}95$, und bestand aus einem Gemenge von Geraniol und diesem noch unbekannten Alkohol. Da seine Konstitution zwar als Dihydrocuminalkohol feststeht, aber die Lage der doppelten Bindungen noch nicht erkannt ist, so soll er vorläufig Gingerol genannt werden. Es war sehr schwierig, das Gingerol vom Geraniol zu trennen. Schließlich wurde in der Erwärmung mit konzentrierter Ameisensäure ein Mittel gefunden, wodurch das Geraniol zerstört wird, das Gingerol jedoch erhalten bleibt. — Walbaum und Hüthig (J. pr. II, **71**, 461) isolieren aus den unter 6 mm Druck bei 80—90° siedenden Fraktionen des Gingergrasöls durch Schütteln mit Bisulfit einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, der folgende Eigenschaften zeigte: Sdp.$_5$ = 76—78°, Sdp.$_{754}$ = 221—224°, $d_{15} = 0{,}9351$, $n_{D_{20}} = 1{,}47348$, $\alpha_D = \pm 0$. Das Semicarbazon schmolz bei 169—170°, das Oxim bei

115—116°, das Phenylhydrazon bei 63°, das Semioxamazon bei 244 bis 245°, die Naphtocinchoninsäure bei 261°. Der Aldehyd geht außerordentlich leicht in die Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Smp. 106—107° über; durch Reduktion entsteht der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom $Sdp._4 = 89—91°$, $d_{15} = 0,9419$, $n_{D_{22}} = 1,48652$. — Über die Abscheidung des Dihydrocuminalkohols (Gingerols) vgl. Originalarbeit. —

Für den aus dem Acetat durch Verseifung erhaltenen Alkohol, wird (Sch. **1904**, I, 53) beobachtet: $Sdp._5 = 92—93°$ $d_{15} = 0,9503$, $\alpha_D = +8° 40'$, $n_{D_{20}} = 1,49735$. Das mit Phtalsäureanhydrid vom Geraniol getrennte und gereinigte Gingerol zeigte: $Sdp._5 = 94—95°$, $d_{15} = 0,951$, $\alpha_D = +13° 46'$, $n_{D_{20}} = 1,49582$. — Später (Sch. **1904**, II, 41) werden die physikalischen Konstanten für das Gingerol, gereinigt nach dem Ameisensäureverfahren, wie folgt, angegeben: $Sdp._{4-5} = 94,5—96°$, $Sdp._{755} = 228—229°$, $d_{15} = 0,9536$, $\alpha_D = +12° 5'$, $n_{D_{20}} = 1,49761$.

Für Gingerol, aus einem anderen Rohmaterial ($d_{15} = 0,93808$, $\alpha_D = -3° 40'$, $n_D = 1,48825$) dargestellt (Sch. **1905**, I, 34), wird angegeben: $Sdp._{767} = 226—227°$, $Sdp._{5-6} = 92—93,5°$, $d_{15} = 0,9510$, $\alpha_D = -13° 18'$, $n_D = 1,49629$.

Chem. Eig. des Gingerols. Durch Reduktion sollte das Gingerol als Dihydrocuminalkohol zunächst in einen Tetra-, alsdann in einen Hexahydrocuminalkohol, schließlich in p-Menthan übergehen. Von diesen Reduktionsversuchen wurde die Überführung in Tetrahydrocuminalkohol $C_{10}H_{18}O$ verwirklicht (Sch. **1905**, I, 35); 40 g Dihydrocuminalkohol in 400 g Amylalkohol wurden mit 36 g Natrium reduziert: Sdp. 216—218°, $Sdp._5 = 79—80°$, $d_{15} = 0,9419$, die Drehung war die gleiche wie beim Ausgangsmaterial; der Alkohol liefert mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan $C_{17}H_{21}NO_2$ vom Smp. 85°, von Chromsäuregemisch wird es zu einem ketonartig riechenden Körper oxydiert. Hieraus geht hervor, daß eine doppelte Bindung im Gingerol reduziert ist; entweder haben wir es mit einem konjugierten System von zwei doppelten Bindungen zu tun, oder aber es steht neben der primären Alkoholgruppe eine doppelte Bindung im Kern, welche wegen der Nähe der Alkoholgruppe reduzierbar ist.

Durch Anlagerung von Halogenen an das Gingerol hat man kristallisierte Derivate bisher nicht erhalten. In absolut ätherischer Lösung (Sch. **1904**, I, 53) addiert Gingerol zwei Atome Brom; das Bromid ist ein farbloses, dickflüssiges Öl; hiernach liegen ähnliche Verhältnisse vor wie beim Phellandren, welches trotz seiner beiden doppelten Bindungen glatt nur zwei Atome Brom addiert. Halogenwasserstoffsäuren lagern sich an, wirken aber meist sofort wie andere Säuren, indem

Wasser angelagert bzw. abgespalten wird. Eigentümlich verhält sich in dieser Hinsicht die Jodwasserstoffsäure (Sch. **1904**, II, 42); in der Absicht, den Alkohol zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff zu reduzieren, wurden je 5 g Gingerol mit je 20 g Jodwasserstoffsäure (1,7) und 3 g Phosphor im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 200° erhitzt, wobei im wesentlichen p-Cymol erhalten wurde, charakterisiert durch die Oxydation zu p-Oxyisopropylbenzoesäure vom Smp. 155—156°. Auch mit anderen

wasserentziehenden Mitteln (SCH. **1905**, I, 34), mit alkoholischer Schwefelsäure, Chlorzink, wurde Cymol beobachtet, daneben entstand ein zweites Umwandlungsprodukt, z. B. mit Chlorzink und Brenztraubensäure, welches in der Hauptsache zwischen 185 und 200° siedete und ausgesprochenen Pinolgeruch zeigte, mit Jodol eine kristallinische Doppelverbindung vom Smp. 169—170° lieferte, die Pinol nicht gab. „Vielleicht liegt hier ein dem Cineol verwandter Körper vor.“ Cineolsäure wurde durch Oxydation nicht erhalten.

Die Oxydation des Gingerols gab verschiedene Resultate, je nachdem Chromsäure oder $KMnO_4$ Anwendung fand. Durch BECKMANNsche Mischung wurde (SCH. **1904**, II, 41) der Alkohol bei Wasserbadtemperatur zu einem Dihydrocuminaldehyd $C_{10}H_{14}O$ und zu einer Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ oxydiert.

Der Dihydrocuminaldehyd $C_{10}H_{14}O$, durch die Bisulfitverbindung gereinigt, stellte (SCH. **1904**, II, 41) ein cuminartig riechendes Öl dar: Sdp. 235°; sein Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3$ schmolz bei 198—198,5°. In der nächsten Arbeit (SCH. **1905**, I, 36) werden weitere Daten gebracht: $Sdp._{755} = 235°$, $Sdp._4 = 85°$, $d_{15} = 0{,}9698$, $\alpha_D = -37°54'$, $n_D = 1{,}50702$; das Semioxamazon schmilzt bei 228°.

Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ wurde durch Oxydation des Gingerols und des aus diesem erhaltenen Dihydrocuminaldehyd gewonnen (SCH. **1904**, II, 41; **1905**, I, 36): Smp. 130—131°, der Sdp. liegt bei 10 mm Druck zwischen 170 und 190°. Durch Addition von Brom entsteht auch nur ein Dibromid vom Smp. 167—168°; mit Bromwasserstoff bildet sich ein Bromhydrat $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HBr$ vom Smp. 175°. Diese Dihydrocuminsäure ist verschieden von der Dihydrocuminsäure von v. BAEYER und VILLIGER (B. **29** [1896], 1926), da das Bromhydrat der Dihydrocuminsäure v. BAEYERS aus Nopinsäure, zum Vergleich dargestellt, bei 154—155° schmolz. Auch in ihrem Verhalten gegen Ferricyankalium unterscheiden sich die beiden Dihydrocuminsäuren; während v. B. u. V. die Dihydrosäure hiermit zu Cuminsäure oxydieren konnten, gelang der gleiche Versuch bei der Säure aus dem Gingerol nicht. — Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde aus der Dihydrocuminsäure des Gingerols Cuminsäure vom Smp. 116—117° erhalten, während beim Eintragen der Dihydrocuminsäure in stark gekühlte konz. Salpetersäure 3-Nitrocuminsäure vom Smp. 158° resultierte.

Durch Oxydation des Gingerols mit Chamäleonlösung wurden keine guten Resultate erhalten, da sowohl das Alkohol, als auch die Dihydrocuminsäure hierbei zum Teil total verbrannt wurden.

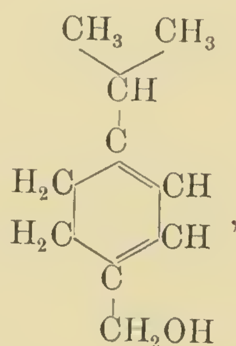
Von Estern des Gingerols wurden bisher nur das Acetat und Benzoat gewonnen, während Brenztraubensäure, Phtalsäureanhydrid, Carbanil usw. keine kristallisierten Produkte ergaben.

Das Acetat $C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot CH_3$ wurde durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid (SCH. **1904**, I, 52) dargestellt: $Sdp._4 = 90—91°$, $d_{15} = 0{,}9725$, $\alpha_D = -4°30'$, $n_D = 1{,}47619$, E. Z. = 282, entsprechend einem Estergehalt von 97,71%; es besitzt charakteristischen Krauseminzgeruch.

Das Gingerolbenzoat (SCH. **1904**, I, 53) hat: Sdp.$_4$ = 160—165°, jedoch war diesem Ester Geranylbenzoat beigemengt.

Zur **Identifizierung des Gingerols** ist zu bemerken, daß wir bisher kein kristallisiertes Derivat vom Gingerol selbst besitzen; charakteristisch sind die physikalischen Daten insofern, als für einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ der Siedepunkt (228—229°) sehr hoch liegt, ebenso ist das hohe Volumgewicht (0,952) charakteristisch. Als Identifizierung auf chemischen Wege dürfte es sich empfehlen, den Alkohol mit Chromsäure zum Aldehyd zu oxydieren, dessen Semicarbazon bei 198—198,5° und dessen Semioxamazon bei 228° schmelzen.

Über die **Konstitution des Gingerols** erwähnen SCH. u. Co. bzw. WALBAUM und HÜTHIG, daß wir in diesem aus dem Gingergrasöl gewonnenen Alkohol einen Dihydrocuminalkohol zu sehen haben, dessen Konstitution durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird:



wobei die Lage der doppelten Bindungen willkürlich angenommen ist. Die angeführte Formel kann nun nicht richtig sein, da das Gingerol ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen muß. Ob der durch Oxydation aus dem Gingerol erhaltene Aldehyd, ein Dihydrocuminaldehyd, noch zum Gingerol selbst gehört, muß dahingestellt bleiben. Da die Oxydation in saurer Lösung vor sich ging, könnte sehr leicht eine Verschiebung der doppelten Bindungen stattgehabt haben; jedenfalls stehen die mitgeteilten physikalischen Daten nicht in dem Verhältnis eines Aldehyds zum zugehörigen Alkohol, da nach unseren bisherigen Erfahrungen der Aldehyd niedriger sieden sollte.

Die **Geschichte des Gingerols** und seiner Derivate gehört der allerletzten Zeit an, indem es im Jahre 1904 das erstemal in einem ätherischen Öle aufgefunden wurde.

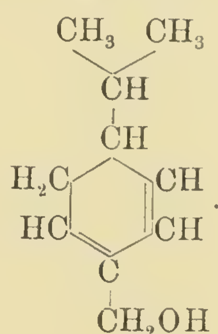
Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$ aus Sabinenglykol.

Dieser Dihydrocuminalkohol konnte bisher nicht identifiziert werden mit einem in den ätherischen Ölen vorkommenden Bestandteil. SEMMLER (B. **33**, 1465) erhielt ihn durch Erwärmen von Sabinenglykol mit sehr verdünnten Säuren: Sdp. ca. 242°, $d_{20} = 0{,}9572$, $n_D = 1{,}5018$. Jedenfalls

ist diesem Dihydrocuminalkohol etwas Tetrahydrocuminaldehyd beigemengt, indem die Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen der Seitenkette eintritt (vgl. Sabinen).

Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$ aus β-Phellandrenglykol.

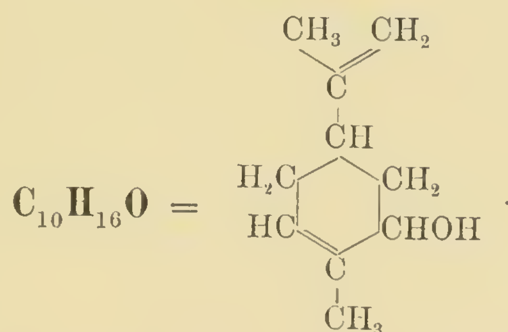
Außer dem Tetrahydrocuminaldehyd dürfte nach WALLACH (A. **343** [1905], 36) auch Dihydrocuminalkohol aus dem β-Phellandrenglykol entstehen; ev. liegt nach W. folgender Dihydrocuminalkohol vor:



β_2) Sekundäre monocyklische Alkohole $C_{10}H_{16}O$.

Auch diese Alkohole müßten zwei doppelte Bindungen enthalten. Sie sind entweder Derivate von der Carvon- oder Menthonreihe; zu der letzteren gehörige Alkohole sind jedoch bis jetzt nicht dargestellt worden. Zur Carvonreihe gehört das

Carveol



Von dem Carveol existieren mit Sicherheit verschiedene Derivate; der Bromcarveolmethyläther $C_{10}H_{14}Br \cdot OCH_3$ wurde von WALLACH (A. **281**, 129) aus Limonentetrabromid mittels Natriummethylat dargestellt; den Methyläther des Carveols $C_{10}H_{15} \cdot OCH_3$ gewann WALLACH (A. **281**, 132) durch Reduktion aus dem Bromcarveolmethyläther, ebenso aus dem Terpineolbromid (vgl. Limonen und Terpineol).

GENVRESSE (C. r. **132** [1901], 414) erhält aus dem Limonen einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$, das Limonenol, indem er Stickstoffdioxyd in Limonen

einleitet usw.: Sdp.$_{15}$ = 135°, d_{18} = 0,9669, n_D = 1,497, α_D = + 19° 21′; durch Oxydation entsteht daraus das Limonenon $C_{10}H_{14}O$. Es muß durch weitere Versuche festgestellt werden, in welcher Beziehung diese Verbindungen zum Carveol bzw. Carvon stehen (vgl. Limonen). — Derselbe Forscher (C. r. **130** [1900], 918) gewann durch Einleiten von salpetriger Säure in Pinen oder Terpentinöl in der Kälte einen Terpenalkohol $C_{10}H_{16}O$, das Pinenol, Sdp.$_{740}$ = 225°, d_0 = 0,9952, n_D = 1,497, α_D = − 14,66°; dieses geht durch Oxydation in Pinenon über. Auch die Beziehungen dieser Verbindungen zum eigentlichen Carveol müssen noch aufgeklärt werden (vgl. Pinen).

II. Hydriert-cyklische Alkohole mit 14 Kohlenstoffatomen.

Bisher sind ausnahmslos Verbindungen abgehandelt worden, welche 10 Kohlenstoffatome aufweisen; die nächst größere Gruppe umfaßt Alkohole, welche 15 Kohlenstoffatome enthalten. Es kommen jedoch auch Repräsentanten vor, wenn auch nur in ganz geringer Menge, die eine andere Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül haben als 10 und 15 und alkoholischer Natur sind. Es handelt sich besonders um den Kessylalkohol; jedoch dürften sich auch unter denjenigen Bestandteilen, die später unter den Sesquiterpenalkoholen, Ketonen usw. abgehandelt werden, viele finden, die cyklischer Natur sind und deren Kohlenstoffatomzahl eine andere als 10 oder 15 ist.

269. Kessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Im Laboratorium von Sch. u. Co. wurde das ätherische Öl der japanischen Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) von Bertram u. Gildemeister (Ar. **228** [1890], 483) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. In der Zusammensetzung ist das Kessoöl dem Baldrianöl nahe verwandt, da es fast alle Bestandteile des letzteren aufweist; das höhere Volumgewicht des Rohöls aus der japanischen Baldrianwurzel wird bedingt durch die Anwesenheit des Kessylacetats; nur in geringen Mengen dürfte der Alkohol in freiem Zustande in dem Öl vorkommen. Das Kessylacetat $C_{14}H_{23}O_2 \cdot COCH_3$ findet sich in den am höchsten siedenden Anteilen neben blau gefärbten Bestandteilen; das Acetat siedet unter 15—16 mm Druck zwischen 178 bis 179°.

Der Kessylalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ kristallisiert in rhombischen Kristallen, ist geruchlos, schmilzt bei 85°, Sdp.$_{11}$ = 155—156°, bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 300 und 302°. Seine 10%ige alkoholische Lösung dreht bei 100 mm Säulenlänge 3° 39′ links.

Chem. Eig. des Kessylalkohols. Der Körper vom Smp. 85°, dessen Analyse zweifellos auf $C_{14}H_{24}O_2$ hindeutete, wurde von B. und G. mit

Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert, wobei das Kessylketon $C_{14}H_{22}O_2$ entstand, Smp. 104—105°, Sdp.$_{11}$ = 162—163°, Sdp. 305—307°, dreht in Lösung stark rechts. Durch Reduktion konnte aus dem Kessylketon der ursprüngliche Alkohol nicht zurückerhalten werden.

Das Kessylacetat $C_{14}H_{23}O_2 \cdot COCH_3$ findet sich im Rohöl selbst und kann durch Kochen des Kessylalkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten werden: Sdp.$_{15-16}$ = 178—179°, unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht ganz unzersetzt gegen 300°; α_D bei 100 mm Säulenlänge = — 70° 6'. Das Präparat direkt aus dem Rohöl zeigte: Sdp.$_{15}$ = 178°, α_D = —48° (jedoch nicht ganz rein).

Zur **Konstitution** des Kessylalkohols und seiner Derivate ist zu bemerken, daß das Kessylketon nicht mehr dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome haben dürfte wie der Kessylalkohol, da der Siedepunkt des Ketons dem Alkohol gegenüber zu hoch liegt. In der Tat erhalten wir auch bei der Reduktion des Ketons den Kessylalkohol nicht zurück. Da in dem Kessylalkohol nur eine Alkoholgruppe vorhanden zu sein scheint, auch von B. und G. keine Ketogruppe nachgewiesen wurde, so ist nicht ausgeschlossen, daß im Kessylalkohol ev. ein Oxydalkohol vorliegt.

III. Hydriert-cyklische Alkohole mit 15 Kohlenstoffatomen (Sesquiterpenalkohole, Sesquiterpenkampfer).

Mit dem Namen „Sesquiterpenkampfer" werden alle kristallisierten Ausscheidungen ätherischer Öle bezeichnet, welche hydriert-cyklischer Natur sind und 15 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen; gewöhnlich haben sie alsdann die Bruttoformeln $C_{15}H_{26}O$, $C_{15}H_{24}O$ usw. und sind Alkohole. Die Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ stehen zu den Sesquiterpenen in demselben Verhältnis, wie die Alkohole $C_{10}H_{18}O$ zu den Terpenen. Zu letzteren Alkoholen konnten wir z. B. vom Pinen und Limonen aus durch einfache Wasseranlagerung gelangen, oder wir konnten umgekehrt vom Terpineol aus durch einfache Wasserabspaltung und ohne Umlagerung zum Limonen oder Terpinolen kommen. Aus dem Isoborneol stellten wir unter Wasserabspaltung und wahrscheinlich unter Umlagerung Kampfen her, ebenso aus dem Dihydrocarveol das Terpinen usw. Können nun dieselben Regeln auf die Sesquiterpenalkohole und die Sesquiterpene ausgedehnt werden oder nicht? Bei den Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ und den Terpenen $C_{10}H_{16}$ sahen wir, daß wir den einzelnen Repräsentanten in den meisten Fällen auch als Bestandteilen ätherischer Öle begegneten. Zweifellos gelingt es nun auch, durch Abspaltung von Wasser aus den Sesquiterpenalkoholen zu Sesquiterpenen zu kommen, die mit solchen, die in der Natur vorkommen, identisch sind; in den meisten Fällen scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein: die durch Wasserabspaltung gewonnenen Sesquiterpene kommen in der Regel in der Natur nicht vor. Umgekehrt verhält es sich ebenso mit den aus den Sesquiterpenen durch Wasseranlagerung

gebildeten Sesquiterpenalkoholen; so ist das Isocaryophyllenhydrat, welches durch Wasseranlagerung aus dem Caryophyllen gebildet wird, ebenfalls bisher in der Natur nicht aufgefunden worden. In letzterem Falle scheinen wir ev. dasselbe Verhältnis zu haben wie bei dem Übergang von Kampfen in Isoborneol.

Viele Sesquiterpenalkohole zeichnen sich durch sehr großes Kristallisationsvermögen aus und schmelzen zwischen 56 und 105°; von den höher schmelzenden Verbindungen, die eine ähnliche Zusammensetzung haben, scheint es noch zweifelhaft zu sein, ob sie wirkliche Sesquiterpenalkohole sind. In den meisten Fällen dürften wir es bei den Sesquiterpenalkoholen mit tertiären Alkoholen zu tun haben, da sie größtenteils außerordentlich leicht Wasser abspalten usw.

In bezug auf das Vorkommen sind die Sesquiterpenalkohole an keine bestimmte Pflanzenfamilie gebunden, sondern die Stammpflanzen, aus denen derartige ätherische Öle gewonnen werden, sind über das ganze Pflanzenreich verbreitet. Da die Sesquiterpenalkohole infolge ihres hohen Molekulargewichts zu den am höchsten siedenden Bestandteilen der ätherischen Öle gehören, so ist es erklärlich, daß man viele von ihnen erst in den letzten Jahrzehnten infolge der vervollkommneten Technik bei der Wasserdampfdestillation in größerer Menge gewonnen hat. In den meisten Fällen treten die Sesquiterpenalkohole und verwandte Verbindungen auch prozentualiter als Bestandteile in den einzelnen ätherischen Ölen zurück; jedoch gibt es auch Fälle, wo fast das ganze Öl aus ihnen bzw. ihren Estern besteht; so finden sich z. B. im ostindischen Sandelholzöl fast ausschließlich hierher gehörige Alkohole.

Obwohl demnach in den meisten Fällen die Sesquiterpenalkohole nicht leicht bei der Wasserdampfdestillation zu gewinnen sind und obwohl sie sehr häufig prozentisch zurücktreten, so ist man nichtsdestoweniger vielfach schon frühzeitig auf diese Bestandteile der ätherischen Öle aufmerksam geworden, und zwar besonders dann, wenn sie sich in kristallisiertem Zustande aus den Rohölen abschieden. So kommt es denn, daß sich unter den sog. „Kampfern“ bzw. „Stearoptenen“ der ätherischen Öle auch Verbindungen finden, die zu den Sesquiterpenalkoholen gehören; ich erinnere an den Cedernölkampfer, an den Cubeben-, Ledum-, Patschulikampfer usw.

Wenn demnach die Sesquiterpenalkohole sich auch nicht so häufig finden wie die Sesquiterpene, so dürften sie doch in manchen Fällen für den charakteristischen Geruch eines Öles entscheidender sein als erstere: die Sesquiterpenalkohole besitzen vielfach einen ausgesprochenen eigentümlichen Geruch.

Scheiden sich die Sesquiterpenalkohole usw. nicht durch Auskristallisieren aus dem Öl ab, so daß sie auf diese Weise durch weiteres Abkühlen usw. von den übrigen Bestandteilen der ätherischen Öle getrennt werden können, so muß man zu ihrer Isolierung zur fraktionierten Destillation greifen; der Siedepunkt der Sesquiterpenalkohole dürfte in den meisten Fällen unter gewöhnlichem Luftdruck bei etwa 300° liegen, in

einigen Fällen darunter, in anderen darüber. Demnach sieden die Sesquiterpenalkohole ausnahmslos höher als die Sesquiterpene, so daß wir auch hier dasselbe Verhältnis haben wie zwischen den Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ und den Terpenen $C_{10}H_{16}$. Zur weiteren Isolierung auf chemischem Wege dürfte sich alsdann am besten die Darstellung der Ester empfehlen, der Acetate, auch der Phtalestersäuren, Phenylurethane usw., aus denen unter Umständen durch Verseifung die Regenerierung der Alkohole erfolgen kann; auf diesem Wege lassen sich auch hier wiederum am schlechtesten die tertiären Alkohole reinigen, jedoch zeichnen sich diese durch gutes Kristallisationsvermögen aus, so daß sie schon in den meisten Fällen durch Auskristallisieren abgetrennt werden können.

Nur in den seltensten Fällen gelingt es, auf künstlichem Wege Sesquiterpenalkohole usw. darzustellen; die Totalsynthese hat bisher vollkommen versagt. Auch durch eine partielle Synthese ist es bisher nicht gelungen, einen in der Natur vorkommenden Sesquiterpenalkohol usw. darzustellen. Im Isocaryophyllenhydrat haben wir einen Alkohol, der zweifellos den Sesquiterpenalkoholen nahe verwandt ist und den man nach dem Bertramschen Verfahren darstellen kann; jedoch findet sich dieser Alkohol nicht als Bestandteil ätherischer Öle.

Die **physik. Eig. der Sesquiterpenalkohole** schwanken je nach der Konstitution; der Aggregatzustand ist, wie bereits erwähnt, in einigen Fällen der feste, und es gehören viele Sesquiterpenalkohole zu den am schönsten kristallisierenden Bestandteilen ätherischer Öle, so daß Kristalle von mehreren Zentimetern Länge nicht zu den Seltenheiten gehören. Am wenigsten gut scheinen die hierher gehörigen primären Alkohole zu kristallisieren, die als solche die Alkoholgruppe in einer Seitenkette haben, besser dagegen die tertiären und sekundären. Der Siedepunkt liegt, wie ebenfalls bereits erwähnt, sehr hoch und in vielen Fällen über 300°, so daß im Vergleich mit den Sesquiterpenen eine Temperaturdifferenz von ca. 40° vorliegt, um welche die Alkohole höher sieden. Auch das Volumgewicht ist natürlich ein höheres als jenes der Sesquiterpene und hängt ganz davon ab, was für ein Ringsystem, ob z. B. ein bicyklisches oder tricyklisches, vorliegt. Wie bei den Sesquiterpenen haben z. B. die tricyklischen Alkohole ein höheres Volumgewicht als die bicyklischen. Das Volumgewicht der tricyklischen Sesquiterpenalkohole dürfte um 1,0 liegen, jenes der bicyklischen um 0,975; jedoch muß man natürlich im Auge behalten, daß die übrige chemische Konstitution diese Konstanten beeinflußt. Ferner erkennt man schon hieraus, daß wir analoge Differenzen auch im Volumgewicht zwischen den Sesquiterpenalkoholen usw. und den Sesquiterpenen haben wie zwischen den Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ und den zugehörigen Terpenen. Auch die Sesquiterpene haben bei einem Volumgewicht von ca. 0,93 im Durchschnitt ein höheres Volumgewicht als die Terpene, bei denen wir im allgemeinen 0,85 annehmen können, um einen rohen Vergleich anzustellen. — Die als Bestandteile ätherischer Öle vorkommenden Sesquiterpenalkohole usw. wirken auf den polarisierten Lichtstrahl ein, indem sie die Ebene desselben bald nach rechts, bald nach links ablenken; ferner

gibt es auch scheinbar inaktive Sesquiterpenalkohole, so das Cedrol des Cypressenöls, den Cypressenölkampfer; jedoch muß dieser schwach optisch aktiv sein, da er bei der Wasserabspaltung stark optisch aktive Sesquiterpene liefert. — Der Brechungsexponent beträgt ca. 1,50 und variiert etwas je nach dem cyklischen System.

Die **chem. Eig. der Sesquiterpenalkohole** zeigen vielfach Übereinstimmung, die durch das hohe Molekül sowie durch die Art der vorhandenen Ringe bedingt ist. In der Hauptsache werden in folgendem nur Alkohole abgehandelt werden, jedoch finden sich auch einige andere Verbindungen, von denen wir sehen werden, daß sie zwar keine Alkohole sind, aber doch in naher verwandtschaftlicher Beziehung zu diesen stehen. Die Alkohole selbst sind entweder primäre, sekundäre oder tertiäre; auch mehrwertigen Alkoholen werden wir begegnen, jedoch sind diese bisher nur als Derivate einwertiger Alkohole usw. erhalten worden. Die übrigen Eigenschaften der primären, sekundären und tertiären Alkoholgruppe sind vollkommen gleich jenen der anderen Alkohole, so daß wir bei der Oxydation der primären Alkohole, Aldehyde und Säuren, bei derjenigen der sekundären Ketone zu erwarten haben. Jedoch müssen wir bei der Oxydation in saurer Lösung im Auge behalten, daß auch die Sesquiterpenalkohole leicht zu Umlagerungen neigen. Besonders handelt es sich um neue Ringschlüsse, indem vorzüglich bicyklische Sesquiterpenalkohole, genau so wie bicyklische Sesquiterpene, in tricyklische Systeme übergehen. Besonderen Anhalt müssen uns die physikalischen Daten darüber geben, ob wir noch in demselben System sind oder nicht.

Was die übrige Struktur der Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ anbelangt, so haben wir bei ihnen wiederum genau wie bei den Sesquiterpenen der Theorie nach tricyklische, bicyklische, monocyklische und aliphatische zu erwarten; Repräsentanten der aliphatischen Reihe sind zwar als Bestandteile ätherischer Öle aufgefunden worden, zu denen z. B. das Farnesol gehört, scheiden aber hier aus, da sie bereits in Bd. I abgehandelt worden sind. Die tricyklischen Glieder müssen eine Kombination von drei Ringen darstellen und dürfen keine doppelte Bindung enthalten. Die bicyklischen repräsentieren eine Kombination von zwei Ringen und haben eine doppelte Bindung, die monocyklischen weisen nur einen Ring, dagegen zwei doppelte Bindungen auf, während die aliphatischen keinen Ring und drei doppelte Bindungen enthalten.

Fassen wir den Begriff der Sesquiterpenalkohole etwas weiter insofern, als wir an dieser Stelle auch andere Verbindungen mit 15 Kohlenstoffatomen abhandeln, die wasserstoffärmer sind, so können wir es mit Alkoholen der Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$, $C_{15}H_{22}O$ usw. zu tun haben. Auch hier dürften primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole vorliegen; theoretisch könnten wir es mit tetracyklischen Gebilden zu tun haben, jedoch sind diese weder als Bestandteile ätherischer Öle, noch künstlich erhalten worden, so daß wir es bei den Alkoholen mit der Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ ebenfalls mit tricyklisch einfach ungesättigten, mit bicyklisch zweifach ungesättigten, auch monocyklisch dreifach ungesättigten und aliphatisch

vierfach ungesättigten Molekülen zu tun haben können. Analoges gilt mut. mut. von den Alkoholen $C_{15}H_{22}O$. Bei den Terpenen und den Terpenalkoholen machten wir die Wahrnehmung, daß diese Moleküle fast ausnahmslos in naher Beziehung zum p- oder m-Cymol stehen, namentlich trat dieser Zusammenhang klar bei den aliphatischen und monocyklischen Terpenen und Terpenalkoholen zutage. Aber auch bei den bicyklischen Terpenen und Terpenalkoholen konnte dieser Zusammenhang nachgewiesen werden: so ließen sich die verschiedenen Typen des Pentoceansystems, z. B. der Kampfer, das Kampfen usw. in p-Cymol oder hydrierte p-Cymole umwandeln, das Pinen, ein Repräsentant des Tetroceansystems geht glatt über in das hydrierte p-Cymol Limonen, ebenso läßt sich das Sabinol, ein Glied des Trioceansystems, glatt in p-Cymol umwandeln, schließlich geht der andere Typus des Trioceansystems, der Carontypus, entweder in p-Cymol- oder m-Cymolabkömmlinge über. Auch der Zusammenhang der Terpene und Terpenalkohole mit dem Isopren trat in Erscheinung, insofern als i-Limonen aus Isopren gewonnen werden kann. Wie steht es nun in dieser Beziehung mit der Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole? ergibt auch bei ihnen ein Zusammenhang zwischen Isopren, ferner dem p- oder m-Cymol und deren Hydrierungsprodukten? oder können wir Sesquiterpene und ihre Abkömmlinge auf andere bekannte Moleküle zurückführen oder nicht?

Nur sehr dürftige Resultate liegen in bezug auf die Erkenntnis der Konstitution nach dieser Richtung hin vor; es ist bis heute noch nicht gelungen, auch nur ein einziges Sesquiterpen oder einen einzigen Sesquiterpenalkohol in ein einfaches bekanntes Molekül überzuführen, ohne daß zu tiefgehende Veränderungen und Umlagerungen zu befürchten sind.

Auch hier verdanken wir den physikalischen Untersuchungsmethoden einen Einblick in die Konstitution dieser interessanten Moleküle. Die physikalischen Daten weisen zweifellos darauf hin, daß wir es bei den bicyklischen Sesquiterpenen bzw. Sesquiterpenalkoholen mit Naphtalinabkömmlingen zu tun haben; monocyklische Sesquiterpenalkohole kennen wir bisher nicht, so daß diese Klasse ausscheidet. In bezug auf die tricyklischen sei vorausgeschickt, daß in einigen Fällen hydrierte Anthracene, in anderen auch hydrierte Phenanthrene bzw. andere tricyklische Systeme vorliegen können. Bicyklische Systeme in dem Sinne, wie sie in dem Pentoceansystem z. B. des Kampfers oder dem Tetroceansystem des Pinens usw. vorhanden sind, können von Hause aus angenommen werden, nirgends jedoch ist bisher ein Hinweis auf eine derartige Konstitution der Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohole wahrgenommen worden. In den meisten Fällen dürfte demnach die Konstitution der hier in Frage kommenden Moleküle eine der angegebenen Auffassung entsprechende sein.

Dafür, daß unter den bicyklischen Sesquiterpenen bzw. Sesquiterpenalkoholen erwähnte Systeme wie jene des Kampfers nicht wahrscheinlich sind, spricht, soweit bisher physikalische Daten vorliegen das Volumgewicht. Bicyklopentane, -hexane, -heptane usw. unterscheiden sich derartig von-

einander im Volumgewicht, daß je höher das System, desto höher auch das Volumgewicht zu sein pflegt. Die hydrierten Naphtaline sind nun Bicyklodekane, sie müssen demnach spezifisch schwerer sein als Bicykloheptane, zu denen das Kampfen, die Fenchene und Pinen gehören, natürlich immer vorausgesetzt, daß in beiden Fällen die Substituenten berücksichtigt werden; die bicyklischen Sesquiterpene weisen ein Volumgewicht von ca. 0,9—0,92 auf, während die erwähnten Bicyklane der Terpenreihe 0,855—0,87 besitzen. Die bicyklischen Terpene sind nicht immer spezifisch schwerer als die monocyklischen, wie bei einem Vergleich der Tanacetene mit dem Limonen zu sehen ist. Aus diesem Grunde dürften die tricyklischen Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole, da sie durchgängig spezifisch schwerer sind als die bicyklischen, auch nicht zum Trioceansystem usw. gehören, sondern müssen ebenfalls einem System höherer Ordnung angehören, und zwar in einigen Fällen Tricyklotetradekane, d. s. hydrierte Anthracenabkömmlinge, und andere hydrierte Systeme sein. Natürlich müssen weitere chemische Untersuchungen erst die Frage entscheiden, zu welcher Klasse z. B. von den einzelnen Naphtalinabkömmlingen wir die jeweiligen Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohole zu rechnen haben. Die Kohlenwasserstoffe Ionen bzw. Iren $C_{13}H_{18}$, welche wir als trimethylierte Tetrahydronaphtaline aufzufassen haben, zeigen d_{20} = ca. 0,934, während die bicyklischen Sesquiterpene, soweit sie Hexahydronaphtaline sind, ca. 0,91 haben müssen, womit auch die Erfahrung übereinstimmt. Da wir nun aus den Sesquiterpenalkoholen durch Wasserabspaltung in den meisten Fällen zu tricyklischen Sesquiterpenen kommen, so haben wir es auch in einer ganzen Anzahl von Sesquiterpenalkoholen eventuell mit vollkommen hydrierten Anthracenabkömmlingen, und anderen tricyklischen Systemen zu tun.

Die **Identifizierung** und **Konstitution** der Sesquiterpenalkohole ergibt sich aus dem bereits Mitgeteilten, indem viele Sesquiterpenalkohole durch den Schmelzpunkt identifiziert werden können, andere müssen erst durch fraktionierte Destillation abgetrennt und durch bestimmte Derivate charakterisiert werden, wie im speziellen angegeben werden wird.

Obwohl die Sesquiterpenalkohole seit langer Zeit bekannt und obgleich einzelne ihrer Bruttoformel nach bereits von Blanchet und Sell, Gerhardt usw. erforscht sind, so haben wir doch erst ihre wichtigsten Eigenschaften sowohl in physikalischer, als auch in chemischer Hinsicht in der letzten Periode kennen gelernt.

Zu der im folgenden einzuhaltenden Systematik ist zu bemerken, daß zuerst die Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$, die gesättigter Natur, also tricyklisch sind, abgehandelt werden sollen, im Anschluß daran die Verbindungen $C_{15}H_{24}O$ usw. Da die Konstitution bei allen diesen Verbindungen nicht feststeht, so ist es auch unterlassen worden, eine weitere Einteilung vorzunehmen.

1. Tricyklische Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$, die in den meisten Fällen tertiärer, seltener sekundärer Natur sind.

---

270. Cedrol $C_{15}H_{26}O$ (Cedernkampfer).

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Das Cedrol gehört zu denjenigen Sesquiterpenalkoholen, die in der Natur in optisch stark aktivem Zustande, teils scheinbar ganz inaktiv vorkommen (vgl. unten). Es handelt sich bei dem Cedrol einmal um das Vorkommen im Cedernholzöl, sodann im ätherischen Öl der Cypresse. Das Cedernholzöl wird besonders aus den Abfällen bei der Bleistiftfabrikation, zu welcher das Holz der virginischen Ceder („red cedar") (*Juniperus virginiana* L.) Verwendung findet, durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 2,5—4,5 % dargestellt: $d = 0{,}945—0{,}960$, $\alpha_D = -30$ bis -40^0, $n_{D_{17}} = 1{,}507$. Das Cedernholzöl besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen, dem Cedren, welches sich durch ein hohes Volumgewicht, $d_{20} = 0{,}933$ auszeichnet; außerdem findet sich darin in prozentual zurücktretender Menge ein sauerstoffhaltiger Bestandteil, der Cedernkampfer $C_{15}H_{26}O$; jedoch kommt dieser Alkohol nicht immer oder wenigstens nicht in leicht nachzuweisender Art im Cedernöl vor. Er kristallisiert zuweilen aus dem Öl aus.

Walter (A. **39** [1841], 247) beschäftigte sich zuerst in ausführlicher Weise mit der Analyse usw. dieses Kampfers und stellte eine Formel $C_{16}H_{26}O$ auf. Durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 erhielt er aus ihm den Kohlenwasserstoff Cedren, dem er die Formel $C_{16}H_{24}$ gab. In richtiger Weise interpretiert Walter das Verhältnis des Cedernkampfers zum Cedren wie jenes des Menthols zum Menthen; auch ließ er PCl_5 auf den Cedernkampfer einwirken. — In einer zweiten Abhandlung (A. **48** [1843], 35) kommt Walter auf den Cedernkampfer zurück und findet dasselbe Resultat, nämlich daß dem Cedernkampfer die Formel $C_{16}H_{26}O$ zukomme, dem künstlich dargestellten Cedren, sowie dem im Cedernöl selbst vorkommenden Cedren die gleiche Formel $C_{16}H_{24}$; vgl. auch Walter (A. ch. III, **1**, 498 und **8**, 354), wo er schließlich die Formel $C_{16}H_{28}O$ vorschlägt.

Nach Walter (J. pr. **39** [1841], 247 und J. pr. **48** [1843], 35) bildet das rohe Cedernholzöl eine feste kristallinische Masse, die in der Hauptmenge bei 282° destilliert und aus dem geschmolzenen Zustande bei 27° wieder erstarrt, wobei das Thermometer plötzlich bis 32° ansteigt. Während der feste Anteil bei 74° schmilzt und bei 282° siedet, zeigt der flüssige Anteil die Siedetemperatur 264—268°.

Gerhardt (Grhdt. **IV** [1856], 353) interpretiert die Analysen Walters derart, daß er für den Cedernkampfer die Formel $C_{15}H_{26}O$ beansprucht; von den Formeln Walters sagt er: „Ces formules ne me paraissent pas acceptables"; in gleicher Weise folgert er für das Cedren die Formel $C_{15}H_{24}$. G. gibt den Smp. des Cedernkampfers zu 74°, den Sdp. zu 282° an.

Sch. u. Co. (Sch. **1895**, I, 19) kommen auf den Cedernkampfer zurück, den sie trotz wiederholter dahin gerichteter Versuche im Cedernöl nicht

auffinden konnten. Erst als Cedernholz, welches nachweislich mehrere Jahre gelegen hatte, destilliert wurde, ging im Vorlauf ein dickes Öl über, das beim Stehen allmählich fest wurde. Der in feinen Nadeln kristallisierende Körper erweichte bei 78°, schmolz aber erst vollständig bei 83°. „Hiernach wäre man versucht, anzunehmen, daß der Cedernkampfer kein Bestandteil des normalen Cedernöls ist, sondern daß derselbe erst durch längeres Liegen des Cedernholzes in diesem unter geeigneten Bedingungen entsteht."

Rousset (Bl. III, **17** [1897], 485; C. **1897**, I, 1214) beschäftigt sich mit dem „Cedrol" $C_{15}H_{26}O$, wie er den Cedernkampfer nennt: Smp. 84°, $Sdp._8 = 157—160°$. Er kommt zu dem Resultat, daß das Cedrol ein tertiärer Alkohol ist, da es bei der Oxydation mit Chromsäure ein Sesquiterpen liefert. — Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 12) finden nach wiederholtem Umkristallisieren aus verd. Alkohol den Smp. zu 85—86°.

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.), welches hauptsächlich aus Terpenen, und zwar d-Pinen besteht (Sch. **1894**, II, 70; **1895**, I, 22; vgl. jedoch über die Zusammensetzung Sch. **1904**, II, 21), findet sich in den hochsiedenden Anteilen der „Cypressenkampfer". G. u. H. (S. 346) geben an, daß sich aus dem Destillationsnachlauf des Öles zuweilen ein kristallinischer Körper absetzt, der dem Cedernkampfer oder Cedrol gleicht, „von dem er sich jedoch durch seine optische Aktivität unterscheidet. Demnach ist der Cypressenkampfer wahrscheinlich als die optisch inaktive Modifikation des Cedrols anzusehen." Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 19) kommen auf diesen Cypessenkampfer zurück und geben an: optisch inaktiv, Smp. glatt bei 86—87°, Sdp. nicht sehr konstant bei 290—292° (denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt zeige Cedernkampfer). Starke Ameisensäure führt den Cedernkampfer quantitativ in $C_{15}H_{24}$ über; der Unterschied vom Cedernkampfer bestehe darin, daß dieser rechtsdrehend sei und in ein linksdrehendes Sesquiterpen übergehe, während Cypressenkampfer inaktiv erscheine und den gleichen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff liefere, auch zeigt das Gemisch von Cypressen- und Cedernkampfer keine Depression des Schmelzpunktes, sondern schmilzt glatt bei 86—87°. — Demnach scheinen in der Tat Cedern- und Cypressenkampfer chemisch identisch und optisch isomer zu sein.

Chem. Eig. des Cedrols. Durch Reduktion müßte das Cedrol zunächst in den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ übergeführt werden, jedoch liegen Versuche nach dieser Richtung hin nicht vor. Gegen Halogene erweist sich das Cedrol als gesättigt. Halogenwasserstoffsäuren sowie PCl_5 ersetzen die Hydroxylgruppe zunächst durch Halogen, spalten jedoch bald Halogenwasserstoff ab, so daß ein Sesquiterpen gebildet wird.

Cedren (künstlich). Die Wasserabspaltung aus dem Cedrol kann jedoch durch andere Mittel leichter bewirkt werden. Walter (a. a. O.) läßt P_2O_5 einwirken und erhält einen Kohlenwasserstoff Cedren, dem er zuerst die Zusammensetzung $C_{16}H_{24}$, alsdann $C_{16}H_{26}$ gibt, während Gerhardt $C_{15}H_{24}$ vorschlägt. Über die Identität oder Nichtidentität dieses Cedrens mit dem im Cedernöl selbst als Hauptbestandteil vorkommenden

Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ liegen keine weiteren Angaben vor, nur daraus, daß die Genannten ihn ebenfalls Cedren nennen, könnte man annehmen, daß sie den künstlichen und natürlichen Kohlenwasserstoff für identisch halten. Rousset (a. a. O.) gibt an, daß bei der Behandlung des Cedrols mit Essigsäureanhydrid bei 100° im Rohr neben Cedrolessigester ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ entstehe und daß sich der gleiche Kohlenwasserstoff bei der Behandlung des Cedrols mit Benzoylchlorid sowie bei der Oxydation des Cedrols mit Chromsäure und Eisessig bilde: Sdp.$_{6,5}$ = 115—117°. — Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 12) vermissen in der Arbeit Roussets eine Äußerung darüber, ob der künstliche und natürliche Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ identisch sind und sprechen sich mehr für chemische Identität aus; sie stellen fest, daß sich die Wasserabspaltung besonders glatt durch konz. Ameisensäure in der Kälte bewirken lasse: Sdp. 262—263°, $\alpha_D = -80°$ bei 100 mm Säulenlänge. — Späterhin (Sch. **1904**, II, 20) wird berichtet, daß der Cedernkampfer vollkommen in seinen physikalischen Eigenschaften, von der optischen Aktivität abgesehen, mit denen des Cypressenkampfers übereinstimme, indem Cedernkampfer bei 86—87° schmilzt, den Sdp. 291 bis 294° und $[\alpha]_D = +9°31'$ (in 11,2 %iger Chloroformlösung) zeigt. Das mittels Ameisensäure aus dem Cedrol künstlich dargestellte Cedren gibt: Sdp. 263,5—264°, $d_{15} = 0{,}9366$, $\alpha_D = -85°32'$, $n_{D_{20}} = 1{,}49817$; ein kristallisiertes Derivat des Kohlenwasserstoffs konnte nicht in erheblicher Menge erhalten werden, genau so wie aus dem Kohlenwasserstoff des Cypressenkampfers. Dieses Sesquiterpen, auf analoge Weise dargestellt, zeigte: Sdp. 264°, $d_{15} = 0{,}9367$, $\alpha_D = +94°3'$, $n_{D_{20}} = 1{,}49798$; es wurde aus ihm in geringer Menge ein Nitrosochlorid erhalten, das unscharf bei 100 bis 102° schmolz.

Die Esterbildung des Cedrols ist eine nur unvollkommene, da dieser Alkohol leicht Wasser abspaltet. Rousset (a. a. O.) erhielt bei der Behandlung des Cedrols mit Essigsäureanhydrid bei 100° im Rohr neben $C_{15}H_{24}$ den Cedrolessigester $C_{15}H_{25}OCOCH_3$ als farblose, zähe Flüssigkeit, Sdp.$_8$ = 157—160°.

Die **Identifizierung des Cedrols** dürfte sich im wesentlichen darauf beschränken, daß man die hochsiedenden Anteile des Cedernholzöls zur Kristallisation unter Abkühlung sich selbst überläßt: Analyse $C_{15}H_{26}O$, Smp. 86° und Sdp. ca. 292°, sind charakteristisch. Chemisch wichtig ist die leichte Abspaltbarkeit von Wasser mittels Ameisensäure, wobei Cedren (künstlich) vom Sdp. 263—264° entsteht.

Für die **Konstitution des Cedrols** gibt die leichte Wasserabspaltung, die geringe Neigung zur Esterbildung, die Unfähigkeit durch Oxydation ein Keton oder einen Aldehyd zu bilden, Fingerzeige, indem wir danach annehmen müssen, daß im Cedrol wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol vorliegt, und zwar ein gesättigter Alkohol, da er einmal gegen Halogene indifferent erscheint, alsdann durch Wasserabspaltung das Cedren „künstlich" entsteht, das seinen physikalischen Daten nach ein tricyklisches Sesquiterpen ist. Weitere Angaben über die Konstitution lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht machen. Nach noch nicht veröffent-

lichten eigenen Untersuchungen, welche die Konstitution des Cedrens (natürliches) betreffen, ist dies Sesquiterpen tricyklisch.

Obwohl das Cedrol wegen seines festen Aggregatzustandes bereits frühzeitig chemisch untersucht worden ist, sind die wesentlichsten Versuche, die einiges Licht über die Konstitution dieses Alkohols verbreiten, doch erst in den letzten zehn Jahren ausgeführt worden.

271. Cubebenkampfer $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Das Cubebenöl (*Piper Cubeba* L.) besteht, wenn es aus frischen Cubeben destilliert und alsbald untersucht wird, fast nur aus Kohlenwasserstoffen und siedet alsdann in der Hauptmenge von 250—280°; Umney (Pharm. Journ. London III, **25** [1895], 951) fand bei einer quantitativ durchgeführten Fraktionierung folgendes Ergebnis:

1. von 175—250° = 9,2%,
2. von 250—260° = 26,8%,
3. von 260—270° = 47,6%,
4. von 270—280° = 7,2%,
5. oberhalb 280° = 9,2%.

Etwas anders verhält es sich mit länger stehenden, der Luft ausgesetzten ätherischen Ölen, bzw. solchen, welche durch Wasserdampfdestillation aus alten Cubeben gewonnen werden; diese Öle enthalten alsdann einen sauerstoffhaltigen Körper, den sog. Cubebenkampfer. Letzterer dürfte zuerst von Teschemacher zu Anfang des 19. Jahrhunderts erwähnt worden sein. Vgl. Müller (A. **2** [1832], 90), Blanchet u. Sell (A. **6** [1833], 294), sowie Winckler (A. **8** [1833], 203); Aubergier analysierte den Kampfer und fand ihn zu $C_{26}H_{45}O_3$ oder $C_{28}H_{52}O_3$ zusammengesetzt.

Erst Schmidt (Ar. **191** [1870], 23; Z. **1870**, 190; B. **10** [1877], 188) stellt die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ für den Cubebenkampfer auf und gibt seinen Smp. zu 65° und seinen Sdp. zu 248°, wobei teilweise Wasserabspaltung statthat an; linksdrehend. — Schaer u. Wyss (Ar. III, **6**, 316; J. **1875**, 497) beobachteten die Ausscheidung von 5—6 g Cubebenkampfer aus 25 g lange aufbewahrten Cubebenöls; die Kristalle waren groß und rhombisch und schmolzen bei 67°. Winckler (A. **8**, 203) hatte den Smp. zu 68,7—70° angegeben.

Chem. Eig. des Cubebenkampfers. Die chemische Untersuchung des Cubebenkampfers ist bisher eine wenig ausführliche gewesen. Schmidt (a. a. O.) gibt an, daß die Wasserabspaltung sehr leicht vor sich geht, so daß schon beim Destillieren des Cubebenkampfers unter gewöhnlichem Druck Wasserabspaltung zu beobachten ist; auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure zerfließt der Cubebenkampfer allmählich und die Analysen zeigten eine Zunahme des Kohlenstoffgehalts, so daß eine

Wasserabspaltung anzunehmen ist. Ebenso konnte SCHMIDT beim Erhitzen des Cubebenkampfers im zugeschmolzenen Rohr auf 200—250° Wasser abspalten.

Zur **Identifizierung** und **Konstitution** des Cubebenkampfers ist zu bemerken, daß der Schmelzpunkt von ca. 70° charakteristisch ist, ebenso in chemischer Beziehung die außerordentlich leicht erfolgende Wasserabspaltung. Man muß im Auge behalten, daß der Cubebenkampfer sehr leicht aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ durch Wasseranlagerung zu entstehen scheint, indem jedoch anderseits, wie erwähnt, die Wasserabspaltung ebenso leicht vor sich geht. Es muß dahingestellt bleiben, ob diese Wasseranlagerung an ein Sesquiterpen in den Cubeben selbst erfolgen kann, denn SCHAER und WYSS (a. a. O.) konnten durch wochenlange Abkühlung eines aus mehrjährigen Cubeben bereiteten Öles keinen Kampfer abscheiden; danach scheint die Wasseranlagerung besser außerhalb der Pflanze in dem destillierten Öle vor sich zu gehen. — Die leichte Anlagerung und Abspaltung des Wassers spricht dafür, daß im Cubebenkampfer ein tertiärer Alkohol vorliegt; weitere Angaben über die Konstitution dieses Kampfers lassen sich nach den bisherigen Angaben nicht machen, nur kann man wohl annehmen, daß in ihm ein tricyklisches gesättigtes Molekül vorliegt.

Obwohl der Cubebenkampfer schon sehr lange beobachtet worden ist und auch einzelne physikalische Daten frühzeitig von MÜLLER und WINCKLER angegeben worden sind, liegen bis zur Gegenwart keine weiteren wichtigen Beobachtungen außer jenen von SCHMIDT vor, aus denen Schlüsse auf die Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül des Cubebenkampfers gezogen werden können; erst weitere Untersuchungen müssen Klarheit über die Konstitution dieses Moleküls bringen. Unerwähnt mag nicht bleiben, daß die Bildung des Cubebenkampfers aus einem Sesquiterpen gewisse Ähnlichkeit zeigt mit jener des Terpineols bzw. Terpinhydrats aus dem Pinen usw.; vielleicht geht die Bildung des Cubebenkampfers noch leichter vor sich, wenn man, wie beim Terpentinöl, etwas Säure hinzusetzt.

---

272. Ledumkampfer $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Der Sumpfporsch (*Ledum palustre* L.), auch wilder Rosmarin genannt, welcher zu den Ericaceen gehört, gibt bei der Wasserdampfdestillation 0,3—2 % ätherisches Öl; letzteres enthält ein Stearopten, und zwar gewöhnlich in solcher Menge, daß das ganze Öl zu einer festen Masse erstarrt. Jedoch kommt es auch vor, daß das Öl, selbst bei starker Abkühlung, kein Stearopten abscheidet (SCH. **1887**, II, 35). Das ätherische Öl selbst ist noch nicht allzulange aus dem Sumpfporsch destilliert worden; RAUCHFUSS (TROMMSD. Journ. d. Pharm. **3** [1796], 189) scheint es zuerst dargestellt zu haben. MEISSNER (Berl. Jahrb. der Pharm. **13**, II [1812], 170), GRASSMANN (Rep. für Pharm. **30** [1831], 53) und BUCHNER (ebend. 57; Neues Rep. für Pharm. **5** [1856], 1),

Willigk (Wiener Acad. Ber. **9** [1852], 302), Fröhde (J. pr. **82** [1861], 181) untersuchten das Öl näher, ohne jedoch zu wesentlichen Resultaten zu gelangen. Auch Rochleder (Journ. Pharm. Chim. III, **23** [1853], 479) befaßte sich mit der Untersuchung des Öles und glaubte, daß es zum Teil oxydiertes Terpen sei. Trapp (Z. **1869**, 350 und Pharm. Z. für Rußland **1868**, 634) gibt an, daß das durch Wasserdampfdestillation der Blätter und Blüten von *Ledum palustre* gewonnene Destillat eine kristallinische fettige Masse darstelle und aus einer flüssigen gelben, die sich mit Bisulfit verbinde, und einer kristallinischen seidenglänzenden Verbindung bestehe. Derselbe Forscher (B. **8** [1875], 542) beobachtet, daß der Ledumkampfer prismatische Kristalle bilde und daß die Analyse auf die Zusammensetzung $C_{28}H_{48}O$ hindeute. Über die weiteren Arbeiten dieses Forschers vgl. (Pharm. Z. für Rußland **34** [1895], 561 und 661); ebenso Iwanow (Pharm. Z. für Rußland **5** [1876], 577); letzterer gibt den Smp. des Ledumkampfers zu 101° an, sowie daß der Ledumkampfer in alkoholischer Lösung rechtsdrehend ist und seine Zusammensetzung entspreche der Bruttoformel „$C_5H_8O_2$“.

Hjelt und Collan (B. **15** [1882], 2500) sind der Meinung, daß sowohl der Gehalt der Pflanze an ätherischem Öl, sowie die qualitative Zusammensetzung des letzteren wesentlich abhängig sei von dem Standort der Pflanze. Der Ledumkampfer, mehrere Male umkristallisiert, verliert den Geruch fast vollkommen; seinen Smp. finden sie zu 101°, auch durch Sublimation reinigen sie den Kampfer, da dieser außerordentlich leicht in langen weißen Nadeln sublimiert; aus ihren Analysen berechnen sie die Formel $C_{25}H_{24}O_2$.

Rizza (Prot. der russ. Phys. Chem. Ges. **1883**, I, 362; B. **16** [1883], 2311) findet den Smp. des Ledumkampfers zu 104—105° und leitet aus 14 Analysen die beiden Formeln $C_{15}H_{24}O$ bzw. $C_{16}H_{26}O$ ab; die Dampfdichtebestimmung ergab ihm den Wert 8,1. — Rizza (Ж. **1887**, 319; B. **20** [1887], Ref. 562; J. **1887**, 1473) berichtigt die Formel und ist der Ansicht, daß im Ledumkampfer ein Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$ vorliege. Zu dem gleichen Resultat kommt auch Hjelt (B. **28** [1895], 3087), indem er Molekulargewichtsbestimmungen vornimmt; den Smp. des Kampfers findet er bei 104—105°, den Sdp. bei 282—283°, die Löslichkeit in Alkohol bei 17,5° beträgt 10,4 %. Die alkoholische Lösung des Ledumkampfers ist schwach rechtsdrehend, eine Bestimmung in 10 %iger alkoholischer Lösung ergab $[\alpha]_j = 7{,}98$. Nach Versuchen von Sundvik sei der Kampfer ein starkes, auf das Zentralnervensystem wirkendes Gift. Hjelt stellte durch zahlreiche Versuche fest, daß besonders die Blätter des Sumpfporschs ätherisches Öl enthalten; aus diesen wurde im Mittel 1,30 % Rohöl und daraus 0,30 % Kampfer gewonnen; blättertragende junge Triebe gaben 0,75 % Rohöl und 0,28 % Kampfer. Ein bestimmter Einfluß der Vegetationsperiode wurde nicht konstatiert. Vgl. auch Trapp (C. **1895**, II, 790, 1083).

Lomidse (Chem. Zeit. Repert. **24** [1903], 284) erhielt aus der 1901er Ernte 1,5 % ätherisches Öl und aus der 1902er Ernte 0,53 %, indem er

während der Blütezeit gesammelte junge Triebe mit Wasserdampf destillierte. L. ist der Meinung, daß die von den einzelnen Forschern erhaltenen verschiedenen Ausbeuten mit dem Standort der Pflanze und der Zeit der Ernte in Zusammenhang zu bringen seien. Das Stearopten konnte durch Abkühlung usw. nicht vollständig entfernt werden, sondern die Trennung geschah durch Destillation im Vakuum, indem im Rückstand das Stearopten verblieb. Die Fraktion vom Sdp. 282—286° enthielt ein Keton $C_{15}H_{24}O$. Das Stearopten stellte lange, nadelförmige, farblose Prismen dar, Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$, Smp. 104°, Sdp. 281°, bestimmt in einer Kohlensäureatmosphäre bei 270°, da die Neigung des Körpers sich zu oxydieren groß sei; die ätherische Lösung des Stearoptens entfärbe sich nach Zusatz von Brom nicht, sondern werde dunkelbraun, was auf Abwesenheit von Äthylengruppen hinweise. „Ebenso wie im Pfefferminzöle ist im Öle von *Ledum palustre* im Elaeopten ein Keton, im Stearopten ein Alkohol vorhanden."

Zur Isolierung des Ledumkampfers aus dem Porschöl ist nach allen diesen Mitteilungen zu bemerken, daß er durch starke Abkühlung abgeschieden werden kann, indem man ev. gleichzeitig zu den flüssigen Anteilen dieses Öles zwei Volumina 90%igen Alkohols hinzusetzt und Temperaturen bis zu 20° und darunter anwendet; die weitere Reinigung des Kampfers kann auch durch Sublimation bewirkt werden.

Chem. Eig. des Ledumkampfers. Der Ledumkampfer erweist sich Halogenen gegenüber als gesättigte Verbindung. Halogenwasserstoffsäuren ersetzen die Hydroxylgruppe durch Halogen, jedoch findet als zweite Reaktion sofortige Halogenwasserstoffabspaltung statt. Nur mit PCl_5 erhielt Hjelt (B. **28**, 3088) das

Chlorid $C_{15}H_{25}Cl$ als Öl; durch Erwärmen mit Chinolin entstand daraus ein blaugrün gefärbtes Öl, das bei 255° siedete, also denselben Siedepunkt wie Leden besaß.

Wasserabspaltende Mittel führen wie die eben erwähnten analog wirkenden Halogenwasserstoffsäuren den Ledumkampfer in das

Sesquiterpen Leden über. Rizza (J. **1887**, 1473) erhitzte 5 g des Ledumkampfers mit 3 g Essigsäureanhydrid im Rohre 5 Stunden lang auf 150° usw.: $Sdp._{752} = 264°$, $d_{19} = 0{,}9237$; es addiert in ätherischer Lösung leicht Brom. Hjelt (B. **28**, 3088) läßt auf den Ledumkampfer Schwefelsäure (1:1) unter schwacher Erwärmung auf dem Wasserbade einwirken, wobei sich auf der Oberfläche der Säure sofort eine Ölschicht abscheidet. Der Sdp. des Ledens wurde zu 255° bestimmt; es nimmt bald eine grüne Farbe an und besitzt starken, charakteristischen Geruch.

Oxydationsversuche des Ledumkampfers ergaben bisher keine faßbaren Produkte. Bei Anwendung von verd. Salpetersäure erhielt Hjelt neben Harz nur eine geringe Menge Oxalsäure, Kaliumpermanganat wirkte nicht ein, woraus hervorgeht, daß der Kampfer ein tertiärer Alkohol ist.

Organische Verbindungen reagieren mit ihm je nach ihrer Natur verschieden. Hjelt erhielt beim Erwärmen des Kampfers mit Benzoylchlorid keinen Ester, sondern es trat Blau-, alsdann Rot-, schließlich

Dunkelfärbung ein und es entstand „ein Öl, das ohne Zweifel mit Leden identisch war". Mit Carbanil erhielt HJELT Diphenylharnstoff, außerdem nur geringe Mengen einer Substanz, die bei 144—145° schmolz und vielleicht das Phenylurethan des Ledumkampfers darstellte.

Zur **Identifizierung** und **Konstitution** ist nachträglich zu bemerken, daß der Smp. von 104—105° charakteristisch erscheint, ebenso die überaus leichte Abspaltbarkeit von Wasser, wobei Leden gebildet wird. Hieraus ergibt sich für die Konstitution, daß wahrscheinlich auch im Ledumkampfer ein tertiärer Alkohol vorliegt. Allerdings gibt LOMIDSE an, daß sich der Ledumkampfer leicht oxydieren lasse, da die Destillation unter gewöhnlichem Druck schlecht zu bewerkstelligen sei, jedoch dürfte dieser Umstand mehr auf die leicht erfolgende Wasserabspaltung zurückzuführen sein. Über die nähere Anordnung der Kohlenstoffatome in dem Ledumkampfermolekül läßt sich nach den mangelhaften Angaben wenig aussagen. Mit Sicherheit können wir wohl annehmen, daß auch im Ledumkampfer ein tricyklisches gesättigtes Molekül vorliegt.

Der **geschichtliche** Verlauf in der Kenntnisnahme der einzelnen Eigenschaften des Ledumkampfers ist ähnlich wie bei den anderen Sesquiterpenalkoholen. Schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde man auf einen Kampfer im Ledumöl aufmerksam. Besonders bringt GRASSMANN im Jahre 1831 einige Daten über Schmelzpunkt usw. Die Ermittelung der Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ verdanken wir jedoch erst RIZZA im Jahre 1887, und HJELT bringt im Jahre 1895 wichtige Angaben über die chemischen Eigenschaften des Ledumkampfers. Erst zukünftige Untersuchungen müssen entscheiden, welche Konstitution wir für den Ledumkampfer anzunehmen haben, sodann aber auch in welchem Zusammenhange das aus dem Ledumkampfer künstlich dargestellte Leden zu diesem und zu dem ursprünglich bereits im Öl vorhandenen Sesquiterpen steht.

---

273. Fester Patschulialkohol $C_{15}H_{26}O$ (Fester Patschulikampfer).

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Das Patschuliöl wird durch Wasserdampfdestillation der Blätter der Labiate *Pogostemon Patschouli* Pellet. zu ca. 4 % gewonnen. Durch fraktionierte Wasserdampfdestillation konnten v. SODEN und ROJAHN (B. **37** [1904], 3353) vier Fraktionen erhalten, deren spezifische Gewichte bei 15° 0,946, 0,964, 0,984, 1,002 betrugen; die entsprechenden optischen Drehungen waren: — 44°, — 52°, — 64°, — 70°. Die Fraktionen 3 und 4 bestanden der Hauptsache nach aus dem Patschulialkohol, der sich in der kälteren Jahreszeit von selbst ausscheidet. Die ersten beiden Fraktionen enthielten hauptsächlich Sesquiterpene (vgl. diese). Über die weiteren Bestandteile des Patschuliöls, besonders über die intensiv riechenden Anteile, vgl. SCH. **1904**, I, 71. Der Hauptbestandteil des Patschuliöls dürfte der Patschulialkohol sein (SCH. **1904**, I, 74), der jedoch ohne direkten Einfluß auf den Geruch des Öles ist.

GAL (C. r. **68**, 406; Z. **1869**, 220; A. **150**, 374) berichtet „über eine mit dem Borneokampfer homologe Verbindung" und stellt für den Patschulikampfer eine Bruttoformel $C_{15}H_{28}O$ fest; er findet den Smp. 54—55°, einen regelmäßigen Sdp. 296° und bei 4,5° ein spez. Gew. von 1,051; eine Lösung von 1 g Patschulikampfer in 5,3 ccm Alkohol lenkt in einer 5 cm-Röhre den Lichtstrahl um 9,1° nach links ab; durch Behandlung mit Chlorzink entsteht aus dem Patschulikampfer ein bei 248—252° siedender Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$.

MONTGOLFIER (C. r. **84** [1877], 88; Bl. II, **28**, 414; B. **10** [1877], 234) studiert ebenfalls den Patschulikampfer und konstatiert, daß dieser in hexagonalen Prismen mit Pyramiden kristallisiert und in fester Form kein Rotationsvermögen zeigt, daß der Smp. bei 59° liegt und die Ablenkung im flüssigen Zustande $[\alpha]_D = -118°$ betrage, indem in alkoholischer Lösung das Rotationsvermögen mit der Verdünnung abnimmt, $[\alpha]_D = -124{,}5° + 21\,e$ (e = Gewicht des Lösungsmittels in 1 ccm Lösung). M. stellt die Bruttoformel des Patschulikampfers zu $C_{15}H_{26}O$ fest. — Über die Polarisation vgl. auch DES CLOIZEAUX (B. **3**, 622), der ebenfalls findet, daß der Patschulikampfer im festen Zustande den Lichtstrahl nicht ablenkt, dagegen in Lösung.

WALLACH (A. **271**, 299) ändert den Namen Patschulikampfer in Patschulialkohol um. Derselbe Forscher (A. **279** [1894], 394) gibt den Smp. des Patschulialkohols zu 56° an und findet in Übereinstimmung mit den früheren Forschern, daß er sehr leicht Wasser abspaltet.

GADAMER (Ar. **241**, 22) beobachtet, daß der Patschulialkohol farb- und geruchlose durchsichtige hexagonale Prismen bildet, daß der Smp. bei 56° liegt und der Siedepunkt und gleichzeitig der Übergang in Patschulen bei 266—271° eintrete, $[\alpha]_{D_{70,5}} = -119{,}65°$, $= -113{,}3°$ (in 10%iger alkohol. Lösung), $d_{70,5/4} = 0{,}9945$.

SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 74) bestimmen den Sdp._8 = ca. 140°, Smp. zu 56° und finden die spez. Drehung, aus derjenigen einer 23,94%igen Chloroformlösung berechnet, zu −97° 42′; der Patschulialkohol behielt trotz sechsmaligen Umkristallisierens einen schwachen moderigen Geruch, der für das Patschuliöl charakteristisch sei, bei.

Chem. Eig. des festen Patschulialkohols. Der Patschulialkohol zeichnet sich, ähnlich wie der Cubebenkampfer und der Ledumkampfer, durch sehr leicht erfolgende Wasserabspaltung aus.

Gegen Halogene erweist er sich als gesättigt. Halogenwasserstoffsäuren spalten so leicht Wasser ab, daß es sehr schwer ist, ein Halogenid zu erhalten. GADAMER (Ar. **241**, 22) läßt PJ_3 einwirken und erhält eine

Verbindung $C_{15}H_{26}J_2$, die durch Umsetzung: $2\,C_{15}H_{25}J = C_{15}H_{24} + C_{15}H_{26}J_2$ entstanden sein müsse (vgl. Originalarbeit); die Verbindung ist nicht beständig.

Im übrigen verhalten sich die Halogenwasserstoffsäuren wie andere wasserabspaltende Mittel, indem hierbei das

Patschulen $C_{15}H_{24}$ gebildet wird. GAL (a. a. O.) erhielt dieses Sesquiterpen, Sdp. 248—252°, zuerst durch Einwirkung von Chlorzink auf

den Alkohol und gab ihm eine Bruttoformel $C_{15}H_{26}$; das Patschulen verwandelt sich nach GALS Angaben durch geringes Erhitzen über seinen Siedepunkt in polymere Verbindungen. — MONTGOLFIER (B. **10**, 234) findet ebenfalls, daß Salzsäuregas, siedende Essigsäure oder Essigsäureanhydrid aus dem Alkohol leicht Wasser abspalten und dabei einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ und nicht $C_{15}H_{26}$ bilden, der bei 252—255° unter geringer Zersetzung siedet; dieses „Patchoulin", wie M. den Kohlenwasserstoff nennt, zeigt: $d_{13,5} = 0{,}937$, $[\alpha]_D = -42^0\,10'$, der Kohlenwasserstoff verbindet sich nicht mit Salzsäure; wäßrige Salzsäure, Salpeter- oder Schwefelsäure lösen ihn nicht, erzeugen jedoch eine rote charakteristische Färbung. WALLACH (A. **279** [1894], 394) erhitzte den Patschulialkohol $1^1/_2$ Stunden lang mit Kaliumbisulfat im Paraffinbade auf 180°: Sdp. 254—256°, $d_{23} = 0{,}939$, $n_D = 1{,}50094$, M. R. = 64,06, während sich für $C_{15}H_{24}\overline{|}^{\,}$ M. R. = 64,45 berechnet. — GADAMER (Ar. **241**, 22) findet für das Patschulen: $d_{\frac{20}{4}} = 0{,}9296$, $[\alpha]_{D_{20}} = -38{,}08^0$, $n_{D_{20}} = 1{,}49835$; es liefert kein festes Nitrosat oder Nitrosochlorid. — SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 74) spalten Wasser aus dem Patschulialkohol mittels starker Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur ab: das Patschulen bilde eine farblose, cedernartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 255—256°, $d = 0{,}9334$, optische Drehung $= -36^0\,52'$; bei der Oxydation mit 1%iger Permanganatlösung entstand ein öliges Produkt. — Weitere Angaben betreffend diesen Kohlenwasserstoff vgl. unter den Sesquiterpenen.

Oxydationsversuche mit dem Patschulialkohol haben bisher kein greifbares Resultat ergeben; ebensowenig ist ein Ester des Alkohols bekannt.

Für die **Identifizierung** ist der Smp. von 56° charakteristisch; unter den chemischen Reaktionen fällt besonders die leichte Wasserabspaltung auf.

Über die **chemische Konstitution** läßt sich mit Sicherheit nur soviel angeben, daß im Patschulialkohol ein tertiärer tricyklischer Alkohol vorliegt, der große Ähnlichkeiten mit den bisher abgehandelten Sesquiterpenalkoholen zeigt.

Die **geschichtlichen Daten** über den Patschulialkohol reichen nicht soweit zurück wie jene der bisher besprochenen Sesquiterpenalkohole, indem GAL im Jahre 1868 zuerst auf den Patschulikampfer aufmerksam macht. Die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ wird zuerst von MONTGOLFIER im Jahre 1877 festgestellt; die leichte Wasserabspaltung wird bereits von GAL beobachtet, alsdann von MONTGOLFIER, WALLACH usw. bestätigt. Letzterer Forscher betont zuerst, daß die leichte Wasserabspaltung dafür spricht, daß sich das Hydroxyl in tertiärer Stellung befindet. Jedoch dürfte nicht ausgeschlossen sein, daß unter gewissen Umständen auch sekundäre Alkohole leicht zur Wasserabspaltung neigen; über diese Frage sowohl, als auch über die sonstige chemische Struktur des Patschulialkohols müssen erst weitere Untersuchungen entscheiden.

274. Flüssiger Patschulikampfer.

Vorkommen usw. GAL (C. r. 68, 406) berichtet, daß das Öl, aus welchem sich der feste Patschulikampfer abscheidet, fast vollständig zwischen 282—294° übergeht, daß der flüssige Anteil dieselbe Zusammensetzung wie der feste Kampfer besitze, mit Chlorzink denselben Kohlenwasserstoff liefere, den polarisierten Lichtstrahl ebenfalls links ablenke, aber schwächer, und zwar nur um 3° bei einer Lösung von 1 g in 5,3 ccm Alkohol und einer Röhrenlänge von 5 cm. — v. SODEN und ROJAHN (B. **37** [1904], 3353) erwähnen: „Außerdem scheint in dem Patschuliöl noch ein zweiter, flüssiger Sesquiterpenalkohol vorzukommen.“

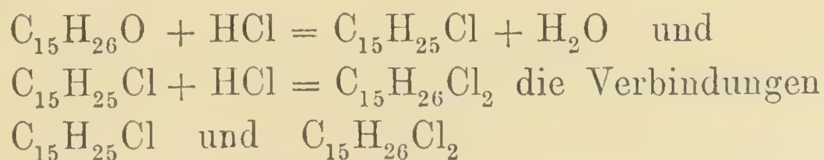
Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob wirklich ein zweiter Sesquiterpenalkohol in den flüssigen Anteilen vorhanden ist, oder ob nur ein Gemenge von noch nicht ausgeschiedenem festen Alkohol mit anderen Verbindungen vorliegt.

275. Atraktylol $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Die in Japan einheimische Composite *Atractylis ovata* Thunb. liefert bei der Wasserdampfdestillation der Wurzel ein wohlriechendes, schwach gelb gefärbtes Öl, das nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. SCHIMOYAMA und ITIRANO fanden 7 $^0/_0$, N'agai 5—10 $^0/_0$ Ausbeute usw. UENO (Journ. Pharm. Soc. of Japan Nr. **129**, 1074) gibt dem kristallinischen Bestandteil, dem Atraktylol, die Formel $C_{10}H_{18}O$; er findet dafür den Smp. 56° und Sdp. 271—273°. GADAMER u. AMENOMIJA (Ar. **241** [1903], 22) beobachten: Smp. 59°, $Sdp._{760}$ = 290—292°, $Sdp._{15}$ = 162°, $n_{D_{20}}$ = 1,51029 bis 1,51101, optisch inaktiv, Geruch an Maiblumen erinnernd, Geschmack bitter, etwas kratzend, und konstatieren eine Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$. Die Chloroformlösung färbt sich durch einige Tropfen H_2SO_4 rotbraun, später tief violett.

Chem. Eig. des Atraktylols. Auch das Atraktylol zeichnet sich durch die Fähigkeit, leicht W a s s e r a b z u s p a l t e n, aus.

H a l o g e n w a s s e r s t o f f s ä u r e n scheinen primär die Hydroxylgruppe durch Halogen zu ersetzen; bei der Einwirkung von HCl- oder HBr-Gas auf eine kalte ätherische Atraktylollösung entstanden nach den Gleichungen (G. u. A.):



$$C_{15}H_{26}O + HCl = C_{15}H_{25}Cl + H_2O \quad \text{und}$$
$$C_{15}H_{25}Cl + HCl = C_{15}H_{26}Cl_2 \quad \text{die Verbindungen}$$
$$C_{15}H_{25}Cl \quad \text{und} \quad C_{15}H_{26}Cl_2$$

bzw. $C_{15}H_{25}Br$ und $C_{15}H_{26}Br_2$; alle diese Verbindungen stellten schwach grünlich gefärbte, dickflüssige Substanzen dar. — Durch Einwirkung von PJ_3 auf Atraktylol wurde ein Jodid, das nicht genau die Zusammensetzung

$C_{15}H_{25}J$ zeigte und sehr unbeständig war, als braunes Öl erhalten. — Zur Konstitution dieser Halogenverbindungen ist zu bemerken, daß man, da das Atraktylol seinem chemischen Verhalten nach gesättigt zu sein scheint, Verbindungen von der Zusammensetzung z. B. $C_{15}H_{26}Cl_2$ nicht erwarten sollte. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß durch die Einwirkung von Säuren eine Brückenbindung gelöst wird und dadurch aus dem gesättigten tricyklischen Atraktylol ein bicyklisches, doppelt ungesättigtes Molekül entsteht. Oder aber man müßte etwas gezwungenerweise annehmen, daß das zweite Molekül Halogenwasserstoff direkt an das Halogen gebunden wäre (vgl. unten unter Atraktylen).

Das Atraktylol spaltet, wie alle bisher abgehandelten Sesquiterpenalkohole, leicht Wasser ab. G. und A. stellten das

Atraktylen $C_{15}H_{24}$ dar, indem sie den Alkohol mit der halben Menge $KHSO_4$ auf 180° erhitzten: Sdp. 256—263° (Hauptmenge 260—263°), $Sdp._{10}$ = 125—133° (Hauptmenge 125—126°), d_{15} = 0,9147—0,9184, $n_{D_{20}}$ = 1,50938—1,51020, M. R. = 66,9, während sich für $C_{15}H_{24}|\overline{2}$ M. R. = 65,72 ber. Durch Erhitzen von Atraktylendichlorhydrat $C_{15}H_{26}Cl_2$ mit Anilin wurde ein Atraktylen mit folgenden Eigenschaften erhalten: $Sdp._{14,5}$ = 133—141°, $d_{20/4}$ = 0,9267, $n_{D_{20}}$ = 1,50565. G. und A. sind der Meinung, daß ev. ein Polymeres des ersteren Atraktylens vorliegt; jedoch kann eine polymere Verbindung bei dem Siedepunkt wohl kaum in Frage kommen, sondern es handelt sich um eine isomere Verbindung bzw. um nicht ganz reines Atraktylen. Das frisch dargestellte Atraktylen bildet ein dünnflüssiges Liquidum von cedernartigem Geruch, allmählich wird es dickflüssig und nimmt einen limonenartigen Geruch an. — Weder durch Einwirkung von Br, noch HJ, noch durch Anlagerung von Wasser bzw. N_2O_3, NOCl usw. konnten kristallisierte Verbindungen gewonnen werden. G. und A. sind der Meinung, daß die Äthylenbindungen im Atraktylen verschiedener Natur seien. —

Zur **Konstitution des Atraktylens** ist zu bemerken, daß den physikalischen Daten nach im Atraktylen am ehesten ein bicyklisches Sesquiterpen mit zwei doppelten Bindungen zu vermuten ist. Jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß wir es überhaupt nicht mit einem reinen Sesquiterpen zu tun haben, sondern daß ein Gemenge eines bicyklischen mit dem ursprünglichen tricyklischen Sesquiterpen vorliegt, wenn anders das Atraktylol ein gesättigter Alkohol ist. Ist letzteres der Fall, so muß im Atraktylolmolekül eine Brückenbindung vorhanden sein, die leicht aufspaltbar ist, etwa wie im Sabinen oder Pinen; jedenfalls ist das Atraktylen ganz verschieden von dem aus dem Patschulialkohol dargestellten Patschulen, ferner dem Leden, sowie dem Cedren. Es ist dies der erste Fall, den wir kennen lernen, daß ev. aus einem gesättigten tricyklischen Alkohol ein bicyklisches, doppelt ungesättigtes Sesquiterpen entsteht; jedoch ist es nötig zunächst zweifellos festzustellen, daß das Atraktylol wirklich gesättigt ist und daß im Atraktylen, wie es durch Behandlung mit Kaliumbisulfat gewonnen wird, ein reines Sesquiterpen vorliegt, und daß ihm nicht vielleicht Verbindungen beigemengt sind, die das niedrigere Volumgewicht bedingen. A. a. O.,

S. 35 wird von G. und A. erwähnt, daß nur zwei Atome Brom vom Atraktylen aufgenommen werden; jedoch würde dies nicht gegen zwei doppelte Bindungen sprechen, da auch Terpene mit zwei doppelten Bindungen, wie Phellandren und Terpinen, glatt nur zwei Atome Brom aufnehmen (vgl. auch Atraktylen unter den Sesquiterpenen).

Gegen organische Verbindungen verhält sich das Atraktylol ähnlich wie der Patschulialkohol: Carbanil spaltet viel eher Wasser ab und bildet Diphenylharnstoff, als daß das Phenylurethan entsteht. Auch die Versuche der Esterbildung ergaben nur unvollkommene Veresterungen, so daß Produkte gewonnen wurden, die z. B. nur 9,1 % Acetat bzw. 9,4 % Benzoat enthielten.

Zur **Identifizierung des Atraktylols** dürfte am besten der Schmelzpunkt heranzuziehen sein, der bei 59° liegt, während der Patschulialkohol bei 56° schmilzt; jedoch ist letzterer Alkohol optisch aktiv, und zwar linksdrehend, während das Atraktylol inaktiv ist. Außerdem wird bei der Wasserabspaltung aus dem Atraktylol ein spezifisch leichteres (0,915) Sesquiterpen gewonnen, während der Patschulialkohol ein spezifisch schweres (0,935) liefert.

Zur **Konstitution des Atraktylols** ist zu erwähnen, daß auch dieser Sesquiterpenalkohol tertiärer Natur zu sein scheint, wenn auch die Wasserabspaltung nicht ganz so leicht vor sich geht wie beim Patschulialkohol, mit dem er aber nicht identisch ist. Interessant ist die blaue Färbung, welche bei der Wasserabspaltung usw. auftritt, wonach das Atraktylen mit dem Guajen verwandt sein müßte, gruppenverwandt jedenfalls, da auch die physikalischen Daten beider Kohlenwasserstoffe ziemlich übereinstimmen. Im übrigen läßt sich über die Konstitution nur soviel sagen, daß das Atraktylol in seiner Konstitution den bisher abgehandelten Sesquiterpenalkoholen in bezug auf die tertiäre Natur nahe steht, aber im übrigen doch wohl von ihnen zu unterscheiden ist, weil das tricyklische System in ihm ev. eine leicht aufzuspaltende Brückenbindung enthalten dürfte.

In zeitlicher Beziehung haben wir von dem Atraktylol und seinen Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Sesquiterpenalkoholen spät Kenntnis erhalten. Erst durch die Untersuchung von Ueno und Gadamer und Amenomija sind die Eigenschaften dieses Sesquiterpenalkohols in den letzten Jahren näher studiert worden.

276. Guajol $C_{15}H_{26}O$ (Champacol).

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Zu den Zygophyllaceen gehören Sträucher und Bäume, welche sich teilweise durch ein sehr hartes, haltbares Holz auszeichnen und vielfach Drogen und sonstige in der Technik verwertbare Stoffe liefern. *Guajacum officinale* und *G. sanctum*

liefern das offizinelle Guajak- oder Pockholz mit Guajakharz. *Bulnesia Sarmienti* Lor. gibt ein Holz, das seit dem Beginn der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts als Palo balsamo im Handel vorkommt, sich durch angenehmen Geruch auszeichnet und ebenfalls wahrscheinlich Guajakharz enthält, da es sich an der Luft allmählich grünblau färbt. Durch Wasserdampfdestillation dieses Holzes gewannen Sch. u. Co. (Sch. **1892**, I, 42) ca. 6 % eines ungemein zähen, dickflüssigen Öles, „welches schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in eine prächtige kristallinische Beschaffenheit übergeht. Der Geruch ist höchst angenehm veilchen- und teeartig". Der Schmelzpunkt des kristallinischen Bestandteils wurde zu 91° angegeben, $Sdp._{10}$ bei 148°, seine Lösung in Chloroform war linksdrehend; auch aus dem Ester konnte der Alkohol regeneriert werden. Dietze (Süddeutsche Apoth. Z. **38** [1898], 680) fand V.Z. des Rohöls = 3,9, die Esterzahl 2,4 und die Säurezahl 1,4. — Merck (Geschäftsbericht, 1. Jan. 1893; Chem. Ztg. Repert. **17** [1893], 31) bringen ein „Champacaöl oder Champacaholzöl" in den Handel, welches nach Sch. u. Co. (Sch. **1893**, I, 33) mit dem Bulnesiaöl identisch ist und mit dem ätherischen Öl der Blüten von *Michelia Champaca* keine Ähnlichkeit hat. Von Merck liegen Analysen des festen Körpers (Champacol) des Rohöls vor, aus denen man auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{30}O$ schloß.

Zu der gleichen Auffassung über die Identität des Champacols mit dem von Sch. u. Co. erwähnten Alkohol kommt Wallach (A. **279** [1894], 395), so daß er den Namen ändert und für den Alkohol, für welchen er nach den bisherigen und eigenen Analysen die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ angibt, den Namen „Guajol" in Anspruch nimmt. Zur Reinigung des Guajols war der unter 13 mm Druck zwischen 155 und 165° siedende Anteil des Rohöls zum Erstarren gebracht worden; die Kristalle wurden auf Tontellern getrocknet und schließlich aus Alkohol umkristallisiert: Smp. 91°, Sdp. 288°; kristallisiert in bis zu 6 cm langen durchsichtigen Prismen.

Gadamer und Amenomija (Ar. **241**, 22) geben für das Guajol an: Prismatische Kristalle, Smp. 91°, $[\alpha]_{D_{20}} = -29,8°$.

Eyken (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **25**, 44; C. **1906**, I, 842) untersucht das Öl aus dem Holz von *Gonystylus Miquelianus* T. und B., das zu einer festen Masse vom Smp. 66—68° und Sdp. 280—990°, $[\alpha]_D = +35°$ erstarrt. Durch Umkristallisieren usw. wurde ein Produkt, das „Gonystylol" vom Smp. 82°, $Sdp._{17} = 164—166°$, $[\alpha]_{D_{17}} = +30°$ und Mol.-Gew. 228 bzw. 232 erhalten. Mit Ameisensäure entsteht aus dem Alkohol das Gonystylen $C_{15}H_{24}$, $Sdp._{17} = 137—139°$, $d_{17} = 0,9183$, $[\alpha]_{D_{17}} = +40°$. M.R. = 66,7, ber. für $C_{15}H_{24}|\overline{2}$ = 66,15. Das Gonystylol ist wahrscheinlich identisch mit dem Guajol, von dem es sich nur durch seine entgegengesetzte Drehung unterscheidet.

Chem. Eig. des Guajols. Über die gesättigte oder ungesättigte Natur des Guajols liegen keine Angaben vor.

Das Jodid $C_{15}H_{25}J$ erhielten Gadamer und Amenomija, indem sie auf das Guajol PJ_3 einwirken ließen; es bildet ein Öl, welches sich wie das Atraktylyljodid sehr unbeständig verhält.

Die Wasserabspaltung aus dem Guajol geht nicht so leicht vor sich wie bei den bisher besprochenen Sesquiterpenalkoholen. WALLACH (a. a. O., S. 396) gibt an, daß, während verd. Schwefelsäure dem Patschulialkohol beim Kochen sofort Wasser entzieht, das Guajol hierdurch nicht verändert wird. Mischt man dagegen Guajol mit überschüssigem Phosphorpentoxyd und erwärmt, so tritt beim Schmelzpunkt eine tiefrote Färbung ein, indem ein Kohlenwasserstoff entsteht, der größte Teil des Alkohols aber verharzt. Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wurden alsdann 10 g Guajol mit überschüssigem Chlorzink etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 180° erhitzt usw., bei 13 mm ging ein anfangs schwach gefärbtes, alsdann dunkelblaues Öl vom Sdp. 124—132° über. Die Hauptmenge, Sdp. 124—128°, zeigte die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ und $d_{20} = 0{,}910$, $n_D = 1{,}50114$. GADAMER und AMENOMIJA stellten das Guajen aus dem Guajol durch Einwirkung von $KHSO_4$ dar: $Sdp._9 = 123—124°$, $d_{20/4} = 0{,}9085$, $[\alpha]_{D_{20}} = -40{,}35°$, $n_{D_{20}} = 1{,}50049$. — Auffallend an dem Guajen ist die intensiv blaue Farbe, welche die größte Ähnlichkeit mit derjenigen der ähnlich siedenden Anteile des Kamillenöls hat; es scheint so, als ob die blaue Farbe von einer geringen Beimengung herrührt, die entweder sauerstoffhaltiger Natur, oder ein Kohlenwasserstoff sein kann. Vielleicht besitzt das Molekül auch doppelte Größe, so daß beim Destillieren Zerfall eintritt und alsbald wieder beim Übergang in den flüssigen Zustand zwei Moleküle zusammentreten (vgl. auch Guajen unter den Sesquiterpenen). Zur Aufklärung der Konstitution dieser blauen Verbindungen muß diejenige der Sesquiterpenalkohole und Sesquiterpene, welche blaue Körper liefern, verglichen werden, um Ähnlichkeiten in der Konstitution festzustellen, die ihrerseits auf die Zusammensetzung dieser blauen Anteile Schlüsse ziehen lassen.

Der Oxydation ist Guajol bisher nicht unterworfen worden.

Das Guajylacetat $C_{15}H_{25} \cdot OCO \cdot CH_3$ gewannen SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 42) als Flüssigkeit, als sie Guajol mit Essigsäureanhydrid kochten; $Sdp._{10} = 155°$, es liefert beim Verseifen Guajol.

Zur **Identifizierung** des Guajols eignen sich sein Smp. 91° und seine Fähigkeit, den polarisierten Lichtstrahl nach links abzulenken. Der Caryophyllenalkohol schmilzt bei 94—95°, ist aber optisch inaktiv und bisher als Bestandteil ätherischer Öle nicht festgestellt worden, außerdem zeigt er die für das Guajol charakteristischen Farbenreaktionen beim Wasserabspalten nicht. Vom Atraktylol, Smp. 59°, welches ebenfalls beim Abspalten von Wasser blaue Verbindungen liefert, unterscheidet sich das Guajol durch seinen höheren Schmelzpunkt und durch seine Fähigkeit leichter Ester zu bilden.

In seiner **Konstitution** dürfte sich das Guajol von den bisher besprochenen Sesquiterpenalkoholen, namentlich dem Cedrol, dem Patschulialkohol, dem Ledumkampfer usw. unterscheiden; das chemische Verhalten bei der Wasserabspaltung spricht mehr für die sekundäre Natur des Guajols. Größere Ähnlichkeit zeigt das Guajol in gewisser Beziehung mit dem Atraktylol, indem es besonders bei der Wasserabspaltung ein bicyklisch,

doppelt ungesättigtes Sesquiterpen zu bilden scheint. Für sekundäre Natur, jedenfalls gegen die tertiäre, scheint die Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat zu bilden, zu sprechen. Jedoch gestatten die wenigen bisherigen Angaben physikalischen und chemischen Inhalts keinen tieferen Einblick in die Konstitution des Guajols.

Auf das Vorkommen des Guajols in einem ätherischen Öl machten zuerst Sch. u. Co. im Jahre 1892 aufmerksam; sie stellten auch fest, daß jedenfalls ein Alkohol vorliegt, der wahrscheinlich zu den Sesquiterpenalkoholen oder zu nahe verwandten Verbindungen gehört. Wallach konnte alsdann im Jahre 1894 weiterhin die Zugehörigkeit zu den Sesquiterpenalkoholen erhärten. Er sowohl, wie späterhin Gadamer und Amenomija untersuchten besonders die Wasserabspaltung aus dem Guajol, so daß dieser Alkohol erst in den letzten 15 Jahren näher bekannt und studiert wurde.

277. Maticokampfer $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Der im nördlichen Südamerika einheimische Maticostrauch *Piper angustifolium* Ruiz et Pav. liefert in seinen Blättern die echten Maticoblätter, welche schwach nach Cubeben oder Pfefferminze riechen. Jedoch führt noch eine ganze Anzahl anderer Pflanzen ebenfalls den Namen Matico, so *Piper aduncum* L., *P. lanceaefolium* Humb., *P. acutifolium* Ruiz et Pav. und andere. Die Blätter aller dieser Sträucher werden im Handel nicht scharf auseinandergehalten, woher es auch kommt, daß die aus diesen gewonnenen ätherischen Öle einmal in ihrer Ausbeute, sodann aber auch in ihrer qualitativen Zusammensetzung stark voneinander abweichen. Die echten Maticoblätter liefern nach Sch. u. Co. (Flückiger, Pharmacogn. 1891, S. 748) ca. 2,7 % ätherisches Öl, $d_{15} = 0{,}953$, schwach rechtsdrehend, wovon ein guter Teil unter 200° abdestilliert werden kann. Aus dem dickflüssigen Rückstande schieden sich 2 cm lange und 5 mm dicke, hexagonale Säulen ab, deren kristallographische und optische Eigenschaften von Hintze (Tschermaks „Mineralog. Mitteilungen" **1874**, 227) ausführlich beschrieben wurden; H. erwähnt, daß die Kristalle der trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Abteilung des hexagonalen Systems angehören und schwache Doppelbrechung besitzen. Flückiger gibt den Smp. 103° an und ist der Meinung, daß ev. keine einheitliche Substanz vorliege. Kügler fand nämlich im Laboratorium von Flückiger trotz mehrfachen Umkristallisierens den Smp. 94° und gibt als Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ an; der Maticokampfer ist ohne Geruch und Geschmack, löste sich nicht in Ätzlauge, werde von Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, welche allmählich, rascher in der Wärme, in violett übergehe; fügt man gleich anfangs etwas HNO_3 hinzu, so erscheint die Farbe schön blau. Mit trocknem Chlorwasserstoff zerfließt der Maticokampfer zu einer violetten Flüssigkeit, die sich, über Kalk stehend, blau färbt. — Traube (Zeitschrift für Kristallographie, **22** [1893], 47)

gibt an, daß der Maticokampfer optisch aktiv ist, $[\alpha]_D = -28{,}73^0$ (in Chloroform), im geschmolzenen Zustand auf 15^0 berechnet $[\alpha]_D = -29{,}17^0$; dagegen ist das spez. Drehungsvermögen der Kristalle ca. 8 mal so groß und beträgt -240^0 (auf 100 mm Plattendicke bezogen). KÜGLER (B. **16** [1883], 2841) hält den Maticokampfer ev. für die Äthylverbindung des gewöhnlichen Kampfers; auf Wasser zeigt er die kreisenden Bewegungen des gewöhnlichen Kampfers.

THOMS (Pharm. Ztg. **49** [1904], 811; vgl. dazu Ar. **242** [1904], 328) untersuchte ein zweifellos aus den Blättern von *Piper angustifolium* dargestelltes ätherisches Öl und fand, daß es Asaron enthielt, ferner Terpene und schließlich die beiden Apiole. Ferner macht THOMS Mitteilungen über den Maticokampfer, der ihm von SCH. u. Co. überlassen worden war und stellt fest, daß er bei 94^0 schmilzt, linksdrehend ist und daß er einen Sesquiterpenalkohol von der Formel $C_{15}H_{26}O$ darstellt; dieser liefert bei 1—2 stündigem Kochen mit $50^0/_0$iger Schwefelsäure ein blaugefärbtes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, dessen Hydratation wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden konnte.

Wie bereits oben angedeutet, enthalten Maticoöle, aus Material hergestellt, welches nicht von den echten Maticoblättern (*Piper angustifolium*) stammt, den Maticokampfer nicht; aber auch, wie wir soeben sahen, scheint das echte Maticoöl nicht immer den Maticokampfer aufzuweisen, sondern die Bestandteile dieses Rohöls scheinen wesentlich von dem Standort usw. der Pflanze abzuhängen, sowie davon, ob den Blättern Blütenkolben beigemengt sind oder nicht, wie es in letzterer Zeit vielfach geschieht.

Über die **chemischen Eigenschaften** des Maticokampfers ist das Wichtigste bereits mitgeteilt worden; die Wasserabspaltung scheint verhältnismäßig leicht vor sich zu gehen, jedoch nicht so leicht, wie z. B. beim Patschulialkohol.

Zur **Identifizierung** des Maticokampfers eignet sich der Smp. 94^0, sowie die Bestimmung der optischen Aktivität und seiner eigentümlichen Kristallform.

Obwohl der Maticokampfer von FLÜCKIGER bereits in den siebziger Jahren aufgefunden worden war und die physikalischen Eigenschaften alsbald von HINTZE, namentlich seine kristallographischen Eigenschaften, bestimmt wurden, so ist doch erst von THOMS in den letzten Jahren die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ festgestellt und unter Wasserabspaltung aus dem Kampfer ein Sesquiterpen erhalten worden. — Über die **Konstitution** müssen erst weitere Versuche entscheiden; nach den wenigen bisher mitgeteilten physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen läßt sich nicht einmal mit Sicherheit beurteilen, ob ein sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt.

278. Sesquiterpenalkohol aus *Eucalyptus Globulus*-Öl.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Das ätherische Öl aus *Eucalyptus Globulus* Labill. wird zu 1,6—3 % Ausbeute von trocknen Bättern gewonnen, $d = 0{,}910—0{,}930$, $\alpha_D = + 1^0$ bis $+ 15^0$. Als Hauptbestandteil enthält das Öl Cineol, außerdem d-Pinen, Kampfen, in geringerer Menge verschiedene Fettaldehyde, -alkohole usw. Sch. u. Co. gelang es außerdem (Sch. **1904**, I, 45), aus dem Nachlauf des Rohöls Kristalle zu erhalten, deren Smp. nach wiederholtem Umkristallisieren aus 70 %igem Alkohol bei 88,5° lag und welche glänzende, fast geruchlose Nadeln darstellten: Sdp.$_{755}$ = 283°, $[\alpha]_D = - 35^0 29'$ (in 12 %iger Chloroformlösung).

Chem. Eig. des Sesquiterpenalkohols. Sch. u. Co. studierten besonders die Wasserabspaltung: je 100 g Sesquiterpenalkohol wurden mit der dreifachen Menge Ameisensäure (90 %ig) bis zum Aufsieden erhitzt usw.: es hatten sich zwei Sesquiterpene gebildet, die durch fraktionierte Destillation über metallischem Natrium getrennt wurden:

1. l-Sesquiterpen, Sdp.$_6$ = 102—103°, Sdp.$_{748}$ = 247—248°, $\alpha_D = - 55^0 48'$, $n_D = 1{,}49287$, $d_{15} = 0{,}8956$, M. R. = 65,96 ber. für $C_{15}H_{24}$|$^{\overline{2}}$ = 66,15.

2. d-Sesquiterpen, Sdp.$_{750}$ = 265,5—266°, $\alpha_D = + 58^0 40'$, $n_D = 1{,}50602$, $d_{15} = 0{,}9236$.

Beide Kohlenwasserstoffe wurden ferner, wenn auch in schwankenden Mengen, gewonnen, wenn andere wasserabspaltende Mittel, wie Schwefelsäure oder P_2O_5 angewandt wurden. Kristallisierte Derivate konnten von den beiden Sesquiterpenen nicht erhalten werden.

Bei dem Versuch Ester darzustellen, so bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, wurde ein Reaktionsprodukt gewonnen, welches nur 5 % Ester enthielt, so daß also der größte Teil des Alkohols unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff übergegangen war.

Charakteristisch für das Sesquiterpenhydrat des *Eucalyptus Globulus*-Öles ist sein Smp. 88,5°, seine Linksdrehung und die leichterfolgende Wasserabgabe, wobei zwei Sesquiterpene resultierten, von denen das eine links, das andere rechts dreht.

Zur **Konstitution des Alkohols** ist zu bemerken, daß, nach der leicht zu bewirkenden Wasserabspaltung zu urteilen, ein tertiärer Alkohol vorliegt, der wahrscheinlich gesättigt tricyklisch ist. Durch die Wasserabspaltung entsteht in erster Phase ein tricyklisches, einfach ungesättigtes Sesquiterpen, außerdem dürfte sich durch Ringsprengung ein bicyklisches, zweifach ungesättigtes Sesquiterpen bilden, das wir vielleicht in obigen niedrig siedenden Sesquiterpenen zu suchen haben. Weitere Untersuchungen müssen zunächst feststellen, ob der Sesquiterpenalkohol gesättigt ist. —

Erst in allerletzter Zeit, im Jahre 1904, ist es Sch. u. Co. gelungen, dieses Sesquiterpenhydrat im Eucalyptusöl aufzufinden.

Isocaryophyllenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (Caryophyllenhydrat).

Darstellung usw. Das Caryophyllenhydrat ist bisher als Bestandteil eines ätherischen Öles nicht aufgefunden, sondern auf künstlichem Wege nach der BERTRAMschen Hydratisierungsmethode von WALLACH (A. **271**, 288) aus dem bicyklisch, doppelt ungesättigten Sesquiterpen Caryophyllen $C_{15}H_{24}$ gewonnen worden: Smp. 96°, Sdp. 287—289°, optisch inaktiv usw.; über die weiteren Eigenschaften dieses Alkohols vgl. unter Caryophyllen, Bd. II, S. 571.

Der Isocaryophyllenalkohol läßt sich leicht acylieren, die Wasserabspaltung aus ihm geht verhältnismäßig schwer vor sich, so daß anzunehmen ist, daß entweder ein sekundärer Alkohol vorliegt, oder ein tertiärer Alkohol, in welchem sich kein in der Nähe stehendes leicht abspaltbares H-Atom befindet. Wie bereits früher mitgeteilt wurde, müssen wir annehmen, daß bei der Hydratisierung des bicyklischen, doppelt ungesättigten Caryophyllens ein tricyklisches, gesättigtes Molekül des Isocaryophyllenhydrats entsteht.

---

2. Bicyklische Sesquiterpenalkohole mit 15 Kohlenstoffatomen, die die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ bzw. $C_{15}H_{26}O$ haben.

Die bisher beschriebenen Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ sind auch als eigentliche Sesquiterpenhydrate zu bezeichnen, insofern als aus ihnen durch Wasserabspaltung Sesquiterpene entstehen bzw., wie beim Caryophyllen, durch Wasseranlagerung aus Sesquiterpenen sich Sesquiterpenalkohole bilden. Es kommen nun in einzelnen ätherischen Ölen noch Bestandteile vor, die nicht mehr die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ besitzen, sondern weniger hydriert sind; ferner finden sich aber auch noch Verbindungen, welche wohl ebenfalls 15 Kohlenstoffatome aufweisen, aber Ketone oder Aldehyde sind. Schließlich muß betont werden, daß auch noch flüssige Verbindungen existieren, die die Formel $C_{15}H_{26}O$ besitzen, welche aber bisher nicht in festem Zustande abgeschieden werden konnten, und die man wohl noch zu den eigentlichen Sesquiterpenhydraten wird rechnen müssen; aber da ihre Bruttoformel nicht genau feststeht, so wird letztere Gruppe von Verbindungen, da vielleicht auch unter ihnen Bestandteile mit einer anderen Kohlenstoffzahl als C_{15} vorhanden sind, zu einer Gruppe zusammengefaßt abgehandelt werden.

Zuerst sollen demnach Verbindungen Erörterung finden, welche wohl noch 15 Kohlenstoffatome aufweisen, die aber wahrscheinlich weniger hydriert sind; der Übersicht halber werden diese, da sie teils Alkohole, teils Aldehyde usw. sind, in einzelnen Untergruppen besprochen werden.

Untergruppe der Santalole usw.

279. Santalole. Alkohole $C_{15}H_{24}O$ bzw. $C_{15}H_{26}O$ usw.

Vorkommen, Isolierung usw. Das ostindische Sandelholz wird von *Santalum*arten geliefert, besonders von *Santalum album* L.; der baumartige Strauch ist Wurzelschmarotzer und enthält in seinem Holz ein ätherisches Öl, das besonders in seinem Wurzelholz reichlich vorhanden ist, wie ja auch bei den Coniferen die Wurzeln sehr reich an Harz und an ätherischem Öl sind. Das Sandelholz selbst ist wegen seines angenehmen Geruches schon im Altertume und in vorchristlicher Zeit bei den Völkern des Orients vielfach im Gebrauch gewesen und wurde hoch geschätzt. Da es von Insekten usw., die sonst Holz leicht zerstören. gemieden wird, so diente es frühzeitig zur Herstellung der verschiedensten Gebrauchsgegenstände, die auch zu religiösen Zwecken Verwendung fanden. *Santalum album* ist in Indien heimisch und wird verschiedentlich auch in anderen Ländern kultiviert, so auf Java und Timor. Südaustralisches Sandelholzöl stammt von *Santalum Preissianum* Miqu.; das westaustralische Sandelholzöl wird von *Santalum cygnorum* Miqu. geliefert, das Fidschi Sandelholzöl von *Santalum Yasi* Seem. Das afrikanische Sandelholzöl ist in seiner Abstammung unbekannt. Nicht zu verwechseln mit diesen Sandelholzölen ist das westindische Sandelholzöl, das aus Rutaceen destilliert wird, wahrscheinlich von *Amyris*arten. — Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß alle oben erwähnten Santalumöle nicht dieselben Bestandteile enthalten wie das von *Santalum album* L. gelieferte Öl: weitere Untersuchungen müssen diese Frage klarstellen.

Nebenbei sei bemerkt, daß das rote Sandelholz, welches ein bekanntes Farbholz darstellt, von einer Leguminose stammt, und zwar von *Pterocarpus santalinus* L., und ein Öl liefert, welches als Ersatz für Copaivabalsam dient.

Das ostindische Sandelholzöl (*Santalum album* L.) wird zu ca. 3—5%, auch in geringerer Ausbeute, nach Zerkleinerung des Holzes durch Wasserdampfdestillation erhalten. Man unterscheidet weißes und gelbes Sandelholz, je nachdem Splint- oder Kernholz vorliegt; letzteres ist reicher an Öl. Obwohl das ostindische Sandelholz zu den am längsten bekannten wohlriechenden Hölzern gehört, dürfte das Öl selbst doch erst im 19. Jahrhundert bekannt geworden und in größerer Menge gewonnen worden sein. Noch später befaßte man sich mit der chemischen Untersuchung und Zusammensetzung dieses Öles, ein Umstand, der wohl darin seinen Grund hat, daß das Öl auch bei sehr starker Abkühlung flüssig bleibt und wenig feste Anteile abscheidet. Die flüssigen Anteile luden wenig zur Untersuchung ein, zumal da ihr Siedepunkt sehr hoch lag und man auch über einfacher zusammengesetzte, niedriger siedende Moleküle in bezug auf die Konstitution erst in den letzten Jahrzehnten klare Vorstellungen erlangte.

Das Rohöl stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar von sehr lange bleibendem Geruch, das Volumgewicht beträgt 0,975—0,980; die an Ort und Stelle in Indien destillierten Öle weisen häufig ein höheres Volumgewicht auf und besitzen dunklere Farbe; das Drehungsvermögen schwankt zwischen —16 und —19°; das Öl gibt mit 5 Teilen 70%igen Alkohols eine klare Lösung. Der Alkoholgehalt (berechnet als $C_{15}H_{26}O$) beträgt 93—98%. Nach Sch. u. Co. (Sch. **1893**, II, 37) sieden unter 14 mm Druck von 155—170° 95,5% des Rohöls. Die Verseifungszahl beträgt 5—15.

Chapoteaut (Bl. II, **37** [1882], 303; J. **1882**, 1181) untersucht das ostindische Sandelholzöl und kommt zu dem Resultat, daß es aus zwei Bestandteilen besteht, von denen der erste bei ca. 300° siedet und die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ besitzt, der zweite, in geringerer Menge vorhandene, bei 310° siedet und die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ aufweist. Ch. läßt auf das Sandelholzöl Wärme einwirken und erhält hierbei verschiedene Zersetzungsprodukte (vgl. Originalarbeit), die aber wenig charakterisiert sind; ferner erhitzt er das Sandelholzöl mit Essigsäure bei 150° unter Druck und erhält einen Körper $C_{30}H_{46}O$ und einen Essigsäureester $C_{17}H_{28}O_2$, welcher nach Fruchtessenzen riecht; Salzsäure gibt ihm unter denselben Bedingungen einen Salzsäureester. P_2O_5 entzieht dem Rohöl Wasser und es entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ vom Sdp. 245° und ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 260°. Ch. sagt schließlich: „Ces dernières réactions confirment la composition que nous avons donnée à l'essence de santal; elles démontrent en outre que l'essence $C_{15}H_{26}O$ a les propriétés d'un alcool.

Quant à la deuxième essence $C_{15}H_{24}O$ qui par ses propriétés se rapproche de la classe des aldéhydes, il est probable qu'elle est l'aldéhyde de l'alcool $C_{15}H_{26}O$." Hiernach ist demnach Chapoteaut der Meinung, daß der Hauptbestandteil des Sandelholzöls aus einem Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ besteht, während in geringerer Menge der Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vorhanden ist. —

Rosenberg bringt Mitteilungen über die medizinische Anwendung des Sandelholzöls. —

Parry (Pharm. J. Transakt. **55**, 118; C. **1895**, II, 605) berichtet über die Acetylierung des Sandelholzöls, um ev. Verfälschungen mit Cedernholzöl nachweisen zu können, und kommt zu dem Resultat, daß 83—90% Santalol im Sandelholzöl vorhanden seien. P. zeigt, daß sich im Sandelholzöl Ester befinden.

Nach diesen Ergebnissen ist vielfach angenommen worden, daß der Santalolgehalt gegenüber dem Santalalgehalt überwiegt. Jedoch muß man im Auge behalten, daß es auch Aldehyde gibt, welche Essigsäureanhydrid verbrauchen, indem sie in Alkohole übergehen, so z. B. Citronellal.

Sch. u. Co. (a. a. O.) vereinfachen die Acetylierungsmethode.

Chapman und Burgess (Proceed. Nr. **168** [1896], 140 und Chem. N. **74**, 95) untersuchen die Frage, ob das Cedren identisch sei mit dem durch Einwirkung von P_2O_5 auf Santalal erhaltenen Kohlenwasserstoff (vgl. Santalen, Bd. II, S. 587). Ch. und B. kommen zu der Ansicht, daß der Hauptbestandteil des Sandelholzöls ein Aldehyd sei und erhalten daraus

durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure vom Smp. 76°, welche sie Santalensäure nennen. Für das Santalal geben sie an: Sdp. 301—306°, $d_{15/15}$ = 0,9793, $[\alpha]_{D_{27}} = -14^\circ 42'$, Brechungsindex für die Linien C und D = 1,5051 und 1,5085, M. R. = 66,8, während $C_{15}H_{24}O$ M. R. = 66,3 erfordert. Durch Wasserabspaltung erhalten CH. und B. aus dem Aldehyd Santalal einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$: Sdp.$_{25}$ = 140—145°, $d_{15/15}$ = 0,9359, pol. im 10 mm-Rohr bei 16° = + 5° 45'; dieser Kohlenwasserstoff ist nicht identisch mit Cedren. Nach diesen Mitteilungen sehen CHAPMAN und BURGESS wie CHAPOTEAUT im Hauptbestandteil des ostind. Sandelholzöls einen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$. — In einer zweiten Abhandlung kommen CH. und B. (Soc. **79** [1901], 134) auf die Santalensäure zurück: Smp. 76°, Sdp.$_{28}$ = 189°, $[\alpha]_{D_{20}} = +18{,}05^\circ$, Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_2$, Sdp.$_{35}$ des Methylesters = 132—134°, d_{15} = 1,0132, $\alpha_D = -18^\circ 13'$; Dibromid $C_{13}H_{18}O_2Br_2$: Smp. 115°.

DULIÈRE (J. Pharm. Chim. VI, **7**, 553; C. **1898**, II, 136) ist der Meinung, daß der Hauptbestandteil des Sandelholzöls aus einem Alkohol $C_{15}H_{26}O$, Santalol, besteht, der mindestens zu 94% in einem unverfälschten Öle enthalten sein sollte; D. bringt Untersuchungen verschiedener Sandelholzöle, sowie des Cedernholz-, Copaiva-, Gurjunbalsamöls usw.

SCH. u. Co. (SCH. **1899**, I, 43) sprechen die Ansicht aus, daß das ostindische Sandelholzöl zu 94—98% aus alkoholischen Bestandteilen, die Santalol genannt werden, bestehe. Dieses „Rohsantalol“ wird dadurch gewonnen, daß das Rohöl verseift und entweder durch Destillation unter vermindertem Druck oder unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf rektifiziert wird. Jedoch ist es schwer, die Verseifung vollständig durchzuführen. Vier derartige Produkte, zum Teil verschiedener Provenienz, zeigten: d = 0,979, 0,980, 0,979, 0,979, Verseifungszahl = 1,34, 6,3, 8,0, 3,5, Sdp.$_{11}$ = 168—169°, Sdp.$_{11}$ = 168—170°, Santalolgehalt auf $C_{15}H_{26}O$ berechnet = 98,8%, 100,3%, 99,3%, 100,1%. SCH. u. Co. stellten alsdann durch Kochen von 100 g ostindischen Sandelholzöls ($\alpha_D = -19^\circ 0'$, d = 0,977, V. Z. = 4,4, Santalolgehalt 94,1%) mit Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade in benzolischer Lösung den sauren Ester dar usw., letzterer wurde verseift und der regenerierte Alkohol unter 13 mm Druck fraktioniert; es ergab sich:

1. 170—172°; d = 0,978; $\alpha_D = -15^\circ 22'$
2. 172—172°; d = 0,979; $\alpha_D = -18^\circ 0'$
3. 172—172°; d = 0,979; $\alpha_D = -26^\circ 47'$;

die Ausbeute betrug 85% des Sandelholzöls. SCH. u. Co. sprechen die Ansicht aus, daß dieser Rohalkohol, nach der Phtalsäureanhydridmethode gewonnen, nicht einheitlich sein könne und fraktionierten aus diesem Grunde Fraktion 1 weiter, so daß sie schließlich einen Anteil erhielten, der unter 13 mm Druck von 165—167° siedete, d = 0,97 und $\alpha_D = -7^\circ 20'$ zeigte. Aus oben angeführter Fraktion 3 fraktionierten sie ein Produkt heraus, das höher, nämlich bei 173° (13 mm) siedete und d = 0,979 und $\alpha_D = -32^\circ 36'$ zeigte. Nach diesen Resultaten sprechen SCH. u. Co. das

Rohsantalol an als „ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole, von denen der niedriger siedende optisch inaktiv oder gar rechtsdrehend sein dürfte, während der höher siedende stark linksdrehend ist.“ Die nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen Anteile obiger 100 g Sandelholzöl wurden bei 11 mm Druck fraktioniert und es ergab sich:

1. 132—164°; $d = 0{,}955$; $\alpha_D = -16^0 8'$;	9,0 ccm
3. 164—172°	3,0 ccm
3. 172—200°	2,0 ccm
Rückstand	1,0 ccm
	15,0 ccm

In Fraktion 1, welche eine Verseifungszahl von 33,6 zeigte, waren 1,34 g Santalylacetat vorhanden, während in den ursprünglichen 100 g 1,76 g vorhanden waren, so daß bei der Behandlung mit Phtalsäureanhydrid nichts verloren ging; es ergebe sich hieraus die auffallende Tatsache, daß die Ester niedriger sieden als die Sesquiterpenalkohole, so daß andere Alkohole vorliegen dürften. Santalylphtalsäure konnte nicht kristallisiert erhalten werden; ihr Silbersalz schmolz bei 50°.

Nach diesen Mitteilungen müssen wir annehmen, daß Sch. u. Co. der Ansicht sind, daß der Hauptbestandteil des Sandelholzöls alkoholischer Natur ist, und zwar daß er im wesentlichen aus zwei Alkoholen besteht und daß diese Alkohole Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ sind.

Müller und Goecke (Pharm. Ztg. **44** [1899], 259) und Müller (Ar. **238** [1900], 366) berichten über die nichtalkoholischen Bestandteile des Sandelholzöls und finden

1. das Santen C_9H_{14} (vgl. dieses Bd. II, S. 13).

2. zwei Ketone, von denen das eine die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O$ hat, von 214—215° (88—89° bei 15 mm) siedet, $d_{15} = 0{,}9906$ und $\alpha_D = -62^0$ zeigt, ein Oxim vom Smp. 74,5—75,5° und ein Semicarbazon vom Smp. 224° liefert und bisher nicht näher untersucht wurde.

3. Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$; sie kommt frei im Sandelholzöl vor und wurde aus den Vorläufen durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge erhalten; Smp. 157°, Sdp.$_{11}$ = 150° (vgl. diese).

4. Ester, welche als Säure außer der Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ Guerbets noch andere enthalten. Müller gewann durch Verarbeitung von 80 kg Sandelholzöl 884 g = 1,15% Säuren, von denen 497 g = 58,5% im freien Zustande vorhanden waren; die Menge der Teresantalsäure gibt M. auf 419 g = 47% der Gesamtmenge = ca. 0,5% des Rohsandelholzöls an.

Parry (Chem. and Drugg. **55** [1899], 1023 und **57** [1900], 165 bzw. Pharm. Journ. **65** [1900], 98) will aus dem Santalol ein Phenylurethan vom Smp. 237° erhalten haben; ev. liegt jedoch Diphenylharnstoff vor, da weiter keine Angaben erfolgen (vgl. Originalarbeiten).

Guerbet (C. r. **130** [1900], 417; Bl. III, **23**, 217; Journ. de Pharm. et Chim. VI, **9** [1900], 224) beschäftigt sich mit der Untersuchung des Rohsandelholzöls und konstatiert darin 1. zwei Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ (α- und

β-Santalen, vgl. diese); das β-Santalen sei identisch mit dem früher von v. SODEN und MÜLLER (Pharm. Ztg. **44** [1899], 258) aufgefundenen Kohlenwasserstoff; 2. ein Gemenge von zwei Alkoholen $C_{15}H_{26}O$, welche als α- und β-Santalol bezeichnet werden und deren Drehungsvermögen verschieden ist (schwankte zwischen $-9,4$ und $-25,3$); 3. einen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, das Santalal, welches schon von CHAPOTEAUT aufgefunden wurde: Sdp.$_{40} = 180^0$, Smp. des Semicarbazons 212^0; 4. eine Säure $C_{15}H_{24}O_2$, Santalsäure, dickes Öl, Sdp.$_{20}$ = 210—212^0; 5. die Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$, identisch mit der von v. SODEN und MÜLLER aufgefundenen Säure; 6. in dem Vorlauf befinden sich ca. 2—3 pro Mille stark riechende, in ihrer Konstitution noch nicht erkannte Körper, die hauptsächlich den Geruch des Sandelholzöls hervorrufen. — In der nächsten Abhandlung (C. r. **130**, 1324) berichtet GUERBET weiter über die Santalene; ferner über die beiden Santalole, welche er durch die sauren Phtalsäureester als Gemenge abgeschieden hatte; dieses abgeschiedene „Santalol" (wir müssen stets im Auge behalten, daß das Handelssantalol keinen einheitlichen reinen Alkohol darstellt) wird durch fraktionierte Destillation 1. in ein α-Santalol $C_{15}H_{26}O$, Sdp.$_{13}$ = 162—163^0, Sdp. = 300—301^0, $d_{0/0} = 0,9854$, $\alpha_D = -1,2^0$ und in ein 2. β-Santalol $C_{15}H_{26}O$, Sdp.$_{14}$ = 170—171^0, Sdp. 309—310^0, $d_0 = 0,9868$, $\alpha_D = -56^0$, zerlegt. Das α-Santalylacetat siedet von 308—310^0, das β-Santalylacetat siedet von 316—317^0. Durch Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln ($KHSO_4$ oder P_2O_5) erhält G. aus den beiden Santalolen α-Isosantalen $C_{15}H_{24}$, Sdp. 255—256^0, $\alpha_D = +0,2^0$ und β-Isosantalen $C_{15}H_{24}$, Sdp. 259—260^0, $\alpha_D = +6,1^0$. Über die alkoholische Natur der Santalole sagt G.: „Les santalols α et β sont tous deux des alcools primaires, comme le montrent leurs vitesses et leurs limites d'éthérification. Ces constantes sont, en effet, respectivement 41,7 et 68,4 pour l'isomère α, 43,6 et 69 pour l'isomère β."

v. SODEN berichtet über seine Untersuchungen (Ar. **238**, 353; vgl. auch v. SODEN und MÜLLER, Pharm. Ztg. **44**, 258) des „Santalols", worunter er die über 300^0 siedenden sesquiterpenalkoholischen Bestandteile des Öles versteht. v. S. stellt reines Santalol dar, indem er ostind. Sandelholzöl mit 10$^0/_0$ Kalihydrat, in der dreifachen Menge 90$^0/_0$igen Alkohols gelöst, mehrere Stunden heiß verseift und schließlich durch Destillation im Vakuum von den niedriger siedenden Anteilen, welche hauptsächlich aus Sesquiterpenen bestehen, trennt; dieses „Santalol" ist ein wasserhelles, dickes Öl, d_{15} = 0,978—0,980, Sdp. ca. 303—306^0, α_D = -16 bis -19^0. Dieses „Santalol" zerlegt v. S. durch fraktionierte Destillation und erhält eine niedriger siedende Fraktion, Sdp. 300—302^0, welche $d_{15} = 0,9783$ zeigt, schwach rechtsdrehend ist, und hauptsächlich aus α-Santalol besteht, während die höher siedende Fraktion (Sdp. 308—311^0) vorwiegend β-Santalol enthält, $d_{15} = 0,980$ und $\alpha_D = -45^0$ zeigt. Die erstere Fraktion wurde zur weiteren Reindarstellung des α-Santalols nach der Phtalsäureanhydridmethode behandelt, so daß schließlich das α-Santalol folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. 301—302^0, Sdp.$_8$ = 155^0, $d_{15} = 0,977$, $\alpha_D = +2^0$, Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$; es macht den Hauptbestandteil des Santalols

und des ostindischen Sandelholzöls aus. Das α-Santalylacetat, dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Santalol besaß: d_{15} = 0,988, $\alpha_D = +3^0$, Sdp. 311—312^0 (Estergehalt 99,9—100,20%). — Alsdann erfolgen weitere Mitteilungen über das Santalen (= β-Santalen GUERBETS) und über die Teresantalsäure.

Nach diesen Mitteilungen hält v. SODEN das α-Santalol für den Hauptbestandteil des Sandelholzöls und gibt ihm die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$, im Gegensatz zu GUERBET, welcher dafür die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ annimmt. SCH. u. Co. (SCH. **1900**, I, 44) hatten bereits angegeben, daß beim Verseifen des mit Essigsäureanhydrid acetylierten Santalols Zahlen erhalten werden, aus denen sich ein Gehalt von 100 % Santalylacetat $C_{15}H_{25}OCH_3CO$ berechnet. „Es liegen nun zwei Möglichkeiten vor, entweder hat Santalol eine andere Formel ($C_{15}H_{22}O$) oder es ist ein Gemenge nicht isomerer, sondern verschieden zusammengesetzter Alkohole."

BÉHAL (D. R. P. 115334; C. **1900**, II, 1141) gibt für Santalylformiat an: Sdp.$_{27}$ = 175—178^0, d_0 = 1,0180; er gewann diesen Ester, indem er Ameisen-Essigsäureanhydrid auf Santalol einwirken ließ.

ALFRED STEPHAN (D. R. P. 148944; C. **1904**, I, 846; gelöscht Chem. Ztg. **28** [1904], 438) stellt eine Santalolformaldehydverbindung dar, indem er auf Santalol Formaldehyd in Gegenwart von wäßrigen Mineralsäuren bei 95—100^0 einwirken läßt; flüssig, $C_{16}H_{28}O_2$, d = 0,882 (?), linksdrehend.

Über Salicylester des Santalols „Santyl" siehe Pharm. Ztg. **50** [1905], 1010.

HILDEBRANDT (Z. für physiol. Chem. **36**, 441; C. **1902**, II, 1426) verfüttert Santalol an Kaninchen und erhält eine „gepaarte Glukuronsäure"; die Spaltung der freien Säure $C_{16}H_{26}O_9$ ergibt einen Paarling $C_{10}H_{18}O_3$, der durch Abspaltung des Isoprenrestes C_5H_6 aus dem Santalol unter gleichzeitiger Oxydation einer Methylgruppe zu dem Carboxylrest entstanden sein könnte.

SIEDLER (Apoth. Ztg. **19** [1904], 795) bringt Daten über die physikalischen usw. Eigenschaften des ostind. Sandelholzöls, ebenso SCH. u. Co. (SCH. **1905**, I, 72); letztere haben im Durchschnitt vieler Jahre beobachtet: d_{15} = 0,975—0,983, $\alpha_D = -17^0$ bis -20^0, S. Z. = 0,5—8,0, E. Z. = 5,0 bis 12,0, entsprechend 2—4,5 % Estersantalol; E. Z. nach Acetylierung nicht unter 197,4, entsprechend einem Santalolgehalt von mindestens 91 % (ber. auf $C_{15}H_{24}O$); lösl. in 5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m., auch die stark verdünnte Lösung muß klar bleiben.

Vgl. auch SCH. u. Co. (SCH. **1905**, II, 64), woselbst angegeben wird, daß aus einem großen Posten Sandelholz folgendes Öl gewonnen wurde: d_{15} = 0,9794, $\alpha_D = -16^0 30'$ usw. —

Fassen wir sämtliche Resultate der Untersuchungen über die Zusammensetzung des ostind. Sandelholzöls zusammen, so ergibt sich, daß es fast ausschließlich aus alkoholischen Bestandteilen besteht, daneben kommen in geringen Mengen Ester, Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone usw. vor. Die uns hier interessierenden alkoholischen Bestandteile sind in ihrer Zusammensetzung bisher nicht aufgeklärt. CHAPOTEAUT sowie

Chapman und Burgess sahen in dem Hauptbestandteil des Sandelholzöls einen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, daneben komme der Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vor; Guerbet sieht als Hauptbestandteil des Sandelholzöls einen Alkohol, das α-Santalol, von der Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ an, der schwach drehend sei, während sich in geringerer Menge ein stark linksdrehender Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ finde. v. Soden sieht als Hauptbestandteil des Sandelholzöls ebenso wie Sch. u. Co. die alkoholischen Bestandteile an; v. S. gibt an, daß der Hauptbestandteil ein α-Santalol sei, welches schwach nach rechts drehe, während das β-Santalol stark nach links drehe; über die Zusammensetzung des letzteren wird nichts weiter berichtet. Alle diese Angaben widersprechen sich mehr oder weniger; nur soviel scheint festzustehen, daß der Hauptbestandteil des Sandelholzöls ein Alkohol ist, der optisch schwach aktiv ist, während der zweite Alkohol, der in geringerer Menge vorkommt, den Lichtstrahl stark nach links ablenkt.

Über die Natur der Alkoholgruppe des α-Santalols gibt Guerbet an, daß sie primär sei, womit die leichte und vollständige Acetylierung, sowie auch das Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid übereinstimme; jedoch liegt ein direkter Beweis für das Vorhandensein einer primären Alkoholgruppe bisher nicht vor. Behalten wir den Namen α-Santalol für den Hauptbestandteil des ostind. Sandelholzöls bei, so würde dieser Alkohol, für welchen v. Soden die Formel $C_{15}H_{24}O$ vorschlägt, identisch sein mit dem Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, welchen Chapoteaut einerseits und Chapman u. Burgess anderseits als Hauptbestandteil annehmen. Schon durch diese Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ würde sich der Hauptbestandteil des Sandelholzöls unterscheiden von den Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{26}O$; dem aus diesem sauerstoffhaltigen Bestandteil dargestellten Kohlenwasserstoff käme alsdann nicht die Formel eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$, sondern die Formel $C_{15}H_{22}$ zu.

Aus den angegebenen Gründen ist es deshalb auch vorläufig nicht möglich, eine Entscheidung über den Hauptbestandteil in bezug auf die Zusammensetzung zu treffen, so daß aus diesem Grunde die physik. und chem. Eigenschaften der von den einzelnen Forschern durch fraktionierte Destillation usw. herausgetrennten Bestandteile bei diesen selbst angegeben wurden.

Auch über die **Identifizierung** läßt sich nichts Näheres angeben; das Volumgewicht des sog. Santalols ist für einen Sesquiterpenalkohol verhältnismäßig niedrig, ein Umstand, der für die bicyklische Natur des Hauptbestandteils des Sandelholzöls sprechen würde, so daß das Volumgewicht (ca. 0,975) einigermaßen charakteristisch ist. Auch die Santalensäure, welche durch Oxydation des Santalols mit Kaliumpermanganat von Chapman und Burgess erhalten wurde, dürfte charakteristisch sein. —

Obwohl, wie oben bereits erwähnt, das Sandelholz selbst schon in vorchristlicher Zeit vielfach Verwendung fand, so dürfte das ätherische Öl daraus jedoch erst im vergangenen Jahrhundert durch Wasserdampfdestillation gewonnen worden sein. Sowohl das Rohöl selbst, als auch das „Santalol“ finden eine ausgedehnte Anwendung nicht nur in der Parfümerie, sondern auch in der Medizin. Wissenschaftlich untersucht

wurde das Sandelöl erst in den letzten 25 Jahren; jedoch sind wir auch bis heute noch nicht einmal imstande, die Bruttoformel der einzelnen Bestandteile anzugeben, geschweige denn, daß wir ihre nähere Konstitution kennen.

---

280. Santalal $C_{15}H_{24}O$ (?).

Vorkommen, Isolierung usw. CHAPOTEAUT (Bl. II, **37** [1882], 303) gibt an, daß der Hauptbestandteil des ostind. Sandelholzöls ein Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ sei; zweifellos ist jedoch dieser Hauptbestandteil, den CH. im Auge gehabt hat, identisch mit dem α-Santalol, für welches GUERBET, v. SODEN usw. alkoholische Natur annehmen und für welches der erstere die Formel $C_{15}H_{26}O$ vorschlägt. GUERBET nun (C. r. **130** [1900], 417) findet außer seinem α- und β-Santalol, außer den Santalenen usw. auch einen aldehydischen Bestandteil, den er Santalal nennt und für den er die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ annimmt.

Physik. Eig. des Santalals: $Sdp._{40} = 180^0$; es besitzt einen starken, pfefferartigen Geruch.

Chem. Eig. des Santalals. G. stellt ein Semicarbazon dar, von dem er nur den Smp. 212^0 angibt. Nach diesen wenigen Angaben ist es unmöglich zu entscheiden, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt, und welche Formeln diesen Verbindungen zukommen. Durch Regenerierung aus dem Semicarbazon mit Salzsäure gewinnt G. einen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$. Im ganzen hatte G. 3,5 g Semicarbazon aus 100 g Rohöl erhalten.

---

281. Santelkampfer $C_{15}H_{24}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Das Holz des südaustralischen Sandelbaumes (*Santalum Preissianum* Miqu.) wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1891**, I, 49; **1891**, II, 33) der Wasserdampfdestillation unterworfen. 75 kg des Holzes lieferten 3800 g ätherisches Öl, also reichlich 5 $^0/_0$; es ist sehr dickflüssig, von kirschroter Farbe und schwerer als Wasser, $d_{15} = 1{,}022$. Das Öl scheidet nadelförmige Kristalle ab, welche bei 104—105^0 schmelzen. „Seiner chemischen Natur nach scheint der Körper ein Alkohol zu sein." BERKENHEIM (Ж. **24**, 688; C. **1893**, I, 986) untersucht diese Kristalle, welche er als rote Prismen beschreibt und deren Schmelzpunkt bei 101 bis 103^0 liegt.

Chem. Eig. des Santelkampfers. Die Analysen führten B. zur Formel $C_{15}H_{24}O_2$; der Essigsäureester schmilzt bei 68,5—69,5^0 und bildet große sechsseitige Tafeln; das Chlorid $C_{15}H_{23}OCl$, erhalten durch Einwirkung von PCl_3 (PCl_5 reagiert nicht) auf $C_{15}H_{24}O_2$, bildet kleine Kristallblättchen vom Smp. 119—120,5^0. Durch Oxydation des Kampfers mit Chamäleonlösung wurde eine nicht kristallisierte Säure erhalten, deren Ag-Salz auf die Formel $C_7H_{13}O_2Ag$ stimmende Zahlen lieferte.

Charakteristisch für den Santelkampfer ist die Bruttoformel und sein Smp. von ca. 103°. — Über seine Konstitution läßt sich nur angeben, daß das eine Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe angehört.

282. Untergruppe der Amyrole.

Das westindische Sandelholz wird von *Amyris*arten, besonders *Amyris balsamifera* L., geliefert, welche zur Familie der Rutaceen gehören; es hat wenig Ähnlichkeit mit dem ostindischen Sandelholz. Das Holz gibt bei Wasserdampfdestillation ca. 1,5—3,5 % eines dicken Öles; dieses besitzt einen schwachen, aber nicht angenehmen Geruch, $d = 0{,}960—0{,}967$, $\alpha_D = + 24$ bis $+ 29°$.

Dulière (Journ. Pharm. Chim. VI, 7, 553; C. **1898**, II, 136) kommt gelegentlich einer Bestimmung der alkoholischen Bestandteile des ostindischen Sandelholzöls auch zur Bestimmung der alkoholischen Bestandteile anderer Öle, die ev. zum Verfälschen des ersteren dienen könnten. D. gibt für westindisches Sandelholzöl an, indem er die alkoholischen Bestandteile auf einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ berechnet: $d = 0{,}9616$, 0,966, 0,953, 0,963, Gehalt an Santalylacetat im acetylierten Öl 41,93 %, 53,75 %, 33,77 %, 35,77 %, optische Drehung im 100 mm-Rohr + 25° 30′, + 8° 15′, + 29° 3′, Gehalt an Santalylacetat im ursprünglichen Öl 3,96 %, 1,20 %, 3,12 %, 0,87 %. Zu diesen Bestimmungen von seiten Dulières ist zu bemerken, daß die Bestimmung der alkoholischen Bestandteile zu niedrig ausgefallen ist, weil, wie sich später durch die Untersuchungen anderer Forscher herausstellte, die alkoholischen Bestandteile teilweise leicht Wasser abspalten und deshalb nicht vollständig acetyliert werden.

Deussen (Ar. **238**, 149 und **240** [1902], 288) untersuchte ein westindisches Sandelholzöl, $d_{20} = 0{,}962$, $[\alpha]_D = + 28° 22'$; es siedete unter Atmosphärendruck bei ca. 268° unter geringer Zersetzung und im Vakuum unter 23 mm Druck bei 139—174°; die Analysen lassen darin ein Gemenge von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen vermuten (vgl. Cadinen).

v. Soden (Pharm. Ztg. **45**, 229; C. **1900**, I, 858) verseift westindisches Sandelholzöl mit alkoholischem Kali und gewinnt durch fraktionierte Destillation einen Alkohol $C_{15}H_{25}OH$, den er Amyrol nennt, und der verschieden vom Santalol ist, $d_{15} = 0{,}980—0{,}982$, optische Drehung = ca. + 27° (100 mm-Rohr), $Sdp._{748}$ = 299—301°, $Sdp._{11}$ = 151°. Mit Phtalsäureanhydrid auf ca. 100° erhitzt, spaltet das Amyrol teilweise Wasser ab und geht in ein Sesquiterpen über; auch mit Essigsäureanhydrid läßt es sich nicht quantitativ verestern (ca. 65 % nach 1½stündigem Kochen); der Essigsäureester läßt sich leicht unter Bildung eines Sesquiterpens zersetzen. Ev. bildet das „Amyrol" ähnlich wie das „Santalol" ein Gemenge von zwei einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen. Außer dem „Amyrol" seien im westindischen Sandelholzöl neben geringen Mengen von stark riechenden Substanzen in größerer Menge Sesquiterpene vorhanden. —

In einer zweiten Abhandlung kommen v. SODEN und ROJAHN (Pharm. Ztg. **45** [1900], 878; C. **1900**, II, 1274) auf die nicht einheitliche Natur des „Amyrols“ zurück. Durch fraktionierte Destillation gelingt es ihnen, zwei Sesquiterpenalkohole, welche wahrscheinlich sekundärer oder tertiärer Natur sind, im Amyrol festzustellen. Der höher siedende, in größerer Menge vorhandene, stellt eine dicke Flüssigkeit dar und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}OH$, Sdp. 299°, $d_{15} = 0{,}987$, α_D = ca. + 36°. Der zweite, noch nicht ganz rein dargestellte Alkohol siedet niedriger, scheint die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}OH$ zu haben und optisch inaktiv zu sein; außerdem wurde in den angesäuerten Verseifungslaugen eine Substanz $C_{14}H_{12}O_3$ (Ausbeute 0,1 %), welche Amyrolin genannt wurde, aufgefunden (vgl. dieses).

Zur **Identifizierung** und **Konstitution** der Amyrole ist zu bemerken, daß sie, wie die Santalole, ein niedriges Volumgewicht (ca. 0,98) besitzen gegenüber den übrigen sekundären und hauptsächlich tertiären Sesquiterpenalkoholen, deren Volumgewicht ca. 1,0 beträgt. Zweifellos besteht demnach eine Ähnlichkeit zwischen den Amyrolen und Santalolen; anderseits unterscheiden sie sich chemisch voneinander dadurch, daß, während sich die Santalole scheinbar quantitativ verestern lassen, die Amyrole bei dieser Reaktion leichter Wasser abspalten, so daß aus diesem Verhalten v. S. und R. geschlossen haben, daß ev. sekundäre oder tertiäre Alkohole vorliegen. Jedoch muß man im Auge behalten, daß eine Wasserabspaltung auch eintreten könnte, wenn Ringschluß stattfindet, so daß diese Reaktion nicht ohne weiteres gegen die primäre Alkoholnatur der Amyrole zu sprechen braucht. Jedoch müssen weitere Untersuchungen hierüber endgültig entscheiden; ev. haben wir es in dem Hauptbestandteil des Amyrols $C_{15}H_{26}O$ mit einem hydrierten Santalol zu tun, nachdem letzteres invertiert worden ist.

Geschichtlich sind die Untersuchungen des westindischen Sandelholzes und der Amyrole noch jünger, als jene der Santalole, da das Studium der Amyrole erst in den letzten Jahren erfolgte.

---

283. Untergruppe des Betulols $C_{15}H_{24}O$.

Vorkommen, Isolierung und physik. Eig. Das ätherische Birkenknospenöl wurde zuerst in der Fabrik von H. HAENSEL, Pirna, gewonnen (C. **1902**, II, 1208): $d_{20} = 0{,}9592$, $\alpha_D = -6^\circ 52'$.

v. SODEN und ELZE (B. **38** [1905], 1636) berichten über dieses Öl, das in einer Ausbeute von 4,3 % aus Birkenknospen (*Betula alba* L.) durch Wasserdampfdestillation gewonnen worden war; das Öl löste sich in verdünntem Weingeist mit Ausnahme einer geringen Menge eines Paraffins (ca. 1 %). Der Siedepunkt des Öles lag unter Eintritt teilweiser Zersetzung (Abspaltung von Essigsäure, starker Harzbildung) in der Hauptmenge zwischen 265 und 295°, $d_{15} = 0{,}975$, $\alpha_D = -2^\circ$, S. Z. = 2,1, E. Z. = 67,2, Acetylzahl = 177,8, so daß im Öl 47,4 % eines freien Sesquiterpenalkohols

$C_{15}H_{23}OH$ und 31,44 % von dessen Acetat vorhanden sind. Der Alkohol, den v. S. und E. Betulol nennen, wurde nach dem Phtalsäureanhydridverfahren abgeschieden, die gewonnene reine Phtalestersäure verseift und der erhaltene Alkohol fraktioniert:

Sdp.$_4$ = 143,5°	= 6 %,	d_{15} = 0,9735,	α_D = − 33° 15′,
„ = 143,5—143,5°	= 55 %,	„ = 0,9749,	„ = − 35°,
„ = 143.5—143,5°	= 26 %,	„ = 0,9751,	„ = − 34° 58′,
„ = 143,5—145°	= 13 %,	„ = 0,9765,	„ = − 35° 7′;

nach diesem Resultat dürfte ein einheitlicher Alkohol vorliegen. Der Analyse nach usw. sprechen v. S. und E. das Betulol als primären Alkohol $C_{15}H_{23}OH$ an: d_{15} = 0,975, α_D = − 35°, Sdp.$_{743}$ = 284—288° unter teilweiser Zersetzung, Sdp.$_4$ = 138—140°. Es ist außerordentlich zähflüssig wie Amyrol; vom Santalol unterscheidet es sich deutlich durch seinen Geruch.

Sch. u. Co. (Sch. **1905**, II, 13) geben für ein selbst destilliertes Birkenknospenöl an: d_{15} = 0,9755, α_D = − 6° 14′, $n_{D_{20}}$ = 1,50179, S. Z. = 1,6, E. Z. = 73,4, Acetylierungszahl 170,5, so daß ein Estergehalt von 34,35 % Acetat eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{24}O$ und ein Gehalt an freiem Sesquiterpenalkohol von 41,10 % anzunehmen ist.

Chem. Eig. des Betulols. Das Betulylacetat $CH_3CO \cdot O \cdot C_{15}H_{23}$ siedet unter 4 mm Druck bei 142—144°, d_{15} = 0,986.

Der saure Phtalsäureester des Betulols bildet eine durchsichtige harzige Masse, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Über die **Identifizierung** und **Konstitution** des Betulols ist nachzutragen, daß sich dieser Alkohol ähnlich wie die Santalole und Amyrole ebenfalls durch ein niedriges Volumgewicht auszeichnet; da er sich leicht mit Phtalsäureanhydrid verestern läßt, ebenso auch mit Essigsäureanhydrid, so dürfte ein primärer Alkohol vorliegen, wie bereits v. S. und E. gefolgert haben. Von den genannten Alkoholen unterscheidet sich das Betulol durch seinen Sdp., der um mehr als 15° niedriger liegt als bei diesen; M. R. berechnet sich zu ca. 67,3, während $C_{15}H_{24}O|^{\overline{2}}$ = 67,3 verlangt, wonach ein doppelt ungesättigter bicyklischer Sesquiterpenalkohol vorläge. Weitere Untersuchungen dieses erst in den letzten Jahren studierten Alkohols müssen die Beziehungen aller dieser primären Alkohole weiterhin klarstellen.

Über den Alkohol $C_{15}H_{23}OH$ im Cascarillöl vgl. weiter unten.

IV. Verbindungen, welche Sesquiterpenalkohole sind bzw. diesen nahe stehen, deren Zusammensetzung jedoch wenig studiert ist.

Die Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ usw., welche bisher Erwähnung fanden, waren teilweise in festem Zustande isoliert worden, teilweise waren

sie flüssig, aber immerhin hatte man ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ziemlich eingehend studiert, wenn es auch bisher nicht gelungen ist, ihre Konstitution aufzuklären. Jedoch läßt sich erkennen, daß die größte Anzahl der bisher im festen Zustande abgeschiedenen Sesquiterpenalkohole, welche zwischen ca. 280 und 290° sieden und ein Volumgewicht von ca. 1,0 aufweisen, meistenteils tertiäre, in seltenen Fällen sekundäre Alkoholnatur besitzen. Aber auch primären Alkoholen, die teilweise die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ besitzen dürften, sind wir begegnet; sie scheinen spezifisch leichter zu sein (ca. 0,975), ihr Siedepunkt dürfte höher liegen (vielfach bei 300°, jedoch siedet Betulol niedriger), chemisch scheinen sie ferner bicyklische Natur zu besitzen im Gegensatz zu den Gliedern der ersteren Gruppe, welche hauptsächlich tricyklisch sind.

Es existiert nun eine Anzahl sauerstoffhaltiger hochmolekularer und hochsiedender Verbindungen als Bestandteile ätherischer Öle, von denen man auch vielfach die Bruttoformel ermittelt hat; jedoch ist es bisher nicht möglich gewesen, sie mit aller Bestimmtheit zu einer der abgehandelten Gruppen in Beziehung zu bringen. Aus diesem Grunde sind diese Bestandteile nach dem Vorkommen in ihren Stammpflanzen, und diese nach dem natürlichen Pflanzensystem geordnet, in folgendem beschrieben.

Pinaceae.

Aus dem Holz der echten Libanon-Ceder (*Cedrus Libani* Barr.) gewannen Sch. u. Co. (Sch. **1892**, I, 41) zu 2,9 % ein ätherisches Öl: $d = 0{,}985$, $\alpha_D = -10^0 48'$ (100 mm Säulenlänge).

Aus dem Holz der Atlasceder (*Cedrus atlantica* Man.) wurde (Sch. **1901**, I, 61) zu 3—5 % ein ätherisches Öl gewonnen, welches eine dickliche, hellbraune Flüssigkeit darstellt: $d = 0{,}9517$, $\alpha_{D_{20}} = +48^0 16'$, $n_{D_{20}} = 1{,}51487$. „Nach dem Acetylieren fanden wir die Verseifungszahl 40,6, die 16,6 % eines Alkohols $C_{15}H_{26}O$ entsprechen würde." — Boisse (Chem. and Drugg. **61** [1902], 236) gibt an, daß das Atlascedernöl ungefähr 16 % eines Sesquiterpenalkohols enthält.

Diese wenigen Angaben gestatten nicht, zu entscheiden, ob eine Verbindung $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ usw. vorliegt. Zweifellos aber geht aus den Untersuchungen soviel hervor, daß in den genannten Ölen ein alkoholischer sauerstoffhaltiger Bestandteil enthalten sein muß, der zu den Sesquiterpenalkoholen in naher Beziehung steht.

Die Pinacee *Cryptomeria japonica* besitzt einen angenehmen, an Pfefferminze erinnernden Geruch. Durch Wasserdampfdestillation der Holzsplitter gewann Kimoto (Chem. Ztg. Rep. **26** [1902], 175 und Bull. Coll. Agric. [Tokyo] **4**, 403) ein ätherisches Öl: $d = 0{,}935$, Sdp. 264°; K. nennt die Verbindung, deren Analyse auf $C_{30}H_{48}O$ hinweist, nach dem japanischen Namen der Pflanze „Sugiol". Eine kristallisierte Acetyl- oder Hydrazonverbindung konnte nicht erhalten werden, durch alkalische Silberlösung trat im Dunkeln allmählich Reduktion ein. — Es ist wahrscheinlich, daß das Sugiol ein Gemenge von Sesquiterpenen mit einem sauerstoff-

haltigen Körper ist, der seinerseits ev. zu den Sesquiterpenalkoholen in Beziehung steht.

Im Wacholderbeerenöl (*Juniperus communis* L.), das hauptsächlich aus Terpenen besteht, ferner Cadinen enthält usw., ist verschiedentlich ein fester kristallisierter Bestandteil aufgefunden worden. Blanchet (A. 7, 167) und Buchner (Repert. für Pharm. **22**, 425) geben an, daß sie kristallisierte Verbindungen im Wacholderbeerenöl beobachtet hätten; nach ihrer Beschreibung hat wahrscheinlich Terpinhydrat vorgelegen. Sch. u. Co. (Sch. **1895**, II, 46) beobachteten in einem Nachlauf des Wacholderbeerenöls nadelförmige Kristalle, die bei 165—166° schmolzen; sie sind der Ansicht, daß „der Schmelzpunkt unseres Stearoptens auf ein Sesquiterpenhydrat hindeutet.“ Ein bei gleicher Temperatur schmelzendes Stearopten wurde auch in dem ätherischen Öl von *Piper Lowong* Bl. beobachtet (vgl. unten).

Gramineae.

Die Blätter von *Andropogon muricatus* Retz., einer Pflanze, welche in Indien auch den Namen Cus-Cus führt, sind fast geruchlos, während ihre langfaserigen Wurzeln einen starken Geruch aufweisen. Die Pflanze wird auch auf Réunion, Mauritius und auf den westindischen Inseln, sowie in Brasilien angebaut; die Ölausbeute aus den Wurzeln beträgt 0,4—0,9 % und mehr. Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 62) vergleichen ein eigenes Destillat mit einem fremden und finden bei ersterem: d_{15} = 1,019—1,027, α_D = + 25 bis 26°, V. Z. = 70—80, bei dem anderen: d_{15} = 0,9995, α_D = + 29°, V. Z. = 22,6. — Der Siedepunkt der Vetiveröle liegt hoch; so wurde an einem eigenen Destillat beobachtet: Sdp.$_{23}$ = 1. 144—164° (8 %; α_D = − 4° 10′), 2. 164—170° (10 %; α_D = − 3° 20′), 3. 170=180° (24 %; α_D = + 2° 5′), 4. 180—185° (30 %; α_D = + 31° 40′), 5. 185—200° (20 %; α_D = + 47° 5′), 6. Rückstand (8 %). — Genvresse u. Langlois (C. r. **135** [1902], 1059) untersuchen das Vetiveröl und stellen in ihm zwei Verbindungen fest, die jedoch nicht von wesentlichem Einfluß auf den Geruch des Öles sind; sie konstatieren darin ein Sesquiterpen Vetiven (vgl. dieses) und einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, das Vetivenol: hellgelbes, geruchloses Öl, Sdp.$_{15}$ = 169—170°, d_{20} = 1,011, α_D = + 53° 43′ (in alkoholischer Lösung). Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wird daraus ein Acetat erhalten; wasserfreie Oxalsäure spaltet Wasser ab und bildet oben erwähntes Vetiven (auf die Darstellung dieser Körper ist von H. Fritzsche D. R. P. genommen worden). Der charakteristische Geruch des Vetiveröls soll von einem Ester des Vetivenols mit einer Säure herrühren, welche bei der fraktionierten Destillation im Rückstande verbleibt; der Ester soll schon durch Wasser sehr leicht verseift werden.

Zingiberaceae.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das ätherische Öl der Paradieskörner (*Amomum Melegueta* Roscoe) neben Sesquiterpenen auch Ses-

quiterpenalkohole enthält. Das ätherische Öl wurde aus den Samen zu 0,75 % (SCH. **1897**, II, 10) gewonnen: $d = 0{,}894$, $\alpha_D = -3^0\,58'$.

Piperaceae.

Wie bereits oben erwähnt, findet sich im ätherischen Öl der „falschen Cubeben" (*Piper Lowong* Bl.), und zwar in einer im Vakuum unter 17 mm Druck zwischen 110—148° siedenden Fraktion, ein Stearopten vom Smp. 164°; vgl. PEINEMANN (Ar. **234** [1896], 238); dieser hatte das Öl ($d = 0{,}865$) durch Wasserdampfdestillation zu 12,4 % gewonnen und untersuchte es näher; es scheint hauptsächlich aus Terpenen und Sesquiterpenen zu bestehen. G. u. H., S. 424 sprechen die Vermutung aus, daß die auf $C_{10}H_{16} \cdot 2\,H_2O$ stimmende Analyse des Stearoptens sehr unwahrscheinlich, und daß dieses Stearopten ev. identisch mit dem im Wacholderbeerenöl aufgefundenen vom gleichen Schmelzpunkt sei.

Anonaceae.

Aus dem Ylang-Ylangöl (*Cananga odorata* H. et Th.), und zwar aus den hochsiedenden Fraktionen, scheidet sich ein bei 138° schmelzender Körper aus (SCH. **1896**, I, 62), der allem Anschein nach in die Klasse der Sesquiterpenhydrate gehören soll. Jedoch gibt hier sowohl der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt ebenso wie beim Wacholderbeer- bzw. *Piper Lowong*kampfer zu Bedenken Veranlassung, da der Schmelzpunkt der zweifellos als Sesquiterpenalkohole erkannten Verbindungen gewöhnlich niedriger (56—108°) liegt.

Monimiaceae.

Zur Familie der Monimiaceen gehören einige Bäume, die in Bolivien einheimisch sind und Rinden haben, die unter dem Namen Paracotorinden in den Handel kommen. Diese Rinden liefern bei der Wasserdampfdestillation ein ätherisches Öl, das von JOBST und HESSE (A. **199** [1879], 75) näher untersucht wurde, ebenso von WALLACH u. RHEINDORFF (A. **271** [1892], 300). Das Rohöl besteht aus einem spezifisch leichten und einem spezifisch schweren Anteil; es zeigt $d = 0{,}9275$ und $\alpha_D = -2{,}12^0$. J. und H. waren der Ansicht, daß unter anderen Verbindungen auch ein Körper $C_{15}H_{24}O$ darin vorkomme. W. und RH. weisen jedoch darauf hin, daß wahrscheinlich, wenn überhaupt eine derartig hochmolekulare Verbindung vorliege, $C_{15}H_{26}O$ vorhanden sei; hiernach ist das Vorkommen eines Sesquiterpenalkohols im Paracotorindenöl noch sehr problematisch.

Lauraceae.

Die Lauracee *Nectandra Caparrapi* aus Columbien, deren Rinde zimtartig riecht, weshalb auch der Baum „Canelo" genannt wird, liefert durch Wasserdampfdestillation ein ätherisches Öl. Die Gewinnungsweise des Öles ist ähnlich jener der beim Terpentin angewandten Methode; dadurch daß

am Fuße des Stammes ein breiter Einschnitt gemacht wird, fließt das Öl allmählich aus; es dient als Ersatzmittel des Copaivabalsams. Aus dem Öl scheidet sich eine einbasische, bei 84,5^{0} schmelzende Säure $C_{15}H_{24}O_3$ ab, während das übrige Öl hauptsächlich aus einem Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, dem Caparrapiol, besteht (vgl. TAPIA, Bl. III, **19** [1898], 638). Durch Wasserentziehung entsteht aus dem Caparrapiol das Sesquiterpen Caparrapen (vgl. dieses). —

Nach MOLLE (Inaug.-Diss. Basel **1904**) dürften im Lorbeerblätteröl (*Laurus nobilis*), und zwar in den hochsiedenden Anteilen, neben Sesquiterpenen auch Sesquiterpenalkohole vorkommen, jedoch konnten davon bisher keine charakteristischen Derivate erhalten werden.

Leguminosae.

Copaivabalsamöle werden von verschiedenen Copaiferaarten, die hauptsächlich in Südamerika, aber auch in Afrika usw. zu Hause sind, geliefert. Je nach den Ausfuhrhäfen unterscheidet man verschiedene Copaivabalsamöle. Der Hauptbestandteil dieser Öle ist Caryophyllen (vgl. dieses): außerdem finden sich auch „wasserhaltige Bestandteile"; vgl. BLANCHET (A. **7**, [1833], 156); SOUBEIRAN und CAPITAINE (A. **34** [1840], 321); BRIGGS (M. **2** [1882], 507); UMNEY (Pharm. Journ. London III, **24** [1893], 215); POSSELT (A. **69** [1849], 67); STRAUSS (A. **148** [1868], 151); LEVY und ENGLÄNDER (B. **18** [1885], 3206, 3209); A. **242** [1887], 189. Es werden diese sauerstoffhaltigen Bestandteile vielfach als Capaivaölhydrat $3C_{20}H_{32} + H_2O$ angesprochen, jedoch dürfte es sich auch in diesem Falle zum Teil um Sesquiterpenalkohole usw. handeln.

Geraniaceae.

Das zu der Familie der Geraniaceen gehörige Genus *Pelargonium* liefert bei der Destillation der Blätter mit Wasserdampf ein ätherisches Öl, das besonders Geraniol, Citronellol usw. enthält; außerdem haben BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **119** [1894], 281) aus den höchstsiedenden Anteilen, $Sdp._{10} = 165—170^{0}$, eine grüne Fraktion erhalten, die sie ev. als $(C_{10}H_{17})_2O$ ansprechen. Nach meiner Meinung ist es nicht unmöglich, daß hier ein Gemenge von Sesquiterpen und Sesquiterpenalkohol vorliegt.

Rutaceae.

Auch in den ätherischen Ölen von Citrusarten, so im Neroliöl, dürften Sesquiterpenalkohole vorkommen; SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 56) berichten: „Die höchstsiedenden Anteile des Öles scheinen von einem Sesquiterpenalkohol gebildet zu werden, mit dessen Untersuchung wir uns bisher noch nicht beschäftigt haben".

Die echte Angosturarinde, welche von *Cusparia trifoliata* Eng. am oberen Orinocco und in Venezuela gewonnen wird, gibt bei der Wasserdampfdestillation 1,5 % ätherisches Öl (SCH. **1890**, I, 48), $d_{15} = 0{,}956$.

Vgl. auch OBERLIN und SCHLAGDENHAUFFEN (Journ. de Pharm. et Chim IV, **26** [1877], 130). Mit der ausführlichen Untersuchung dieses Öles beschäftigten sich BECKURTS und NEHRING (Ar. **229** [1891], 612), ferner BECKURTS und TROEGER (Ar. **235** [1897], 518 und 634; Ar. **236** [1898], 392); eine frühere Arbeit rührt von HERZOG her (Ar. **143** [1858], 146). — Neben Cadinen und Galipen findet sich zu ca. 14 % im Öl ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, das Galipol: $d_{20} = 0,9270$, Sdp. 260—270°; dieser ist optisch inaktiv und spaltet sehr leicht Wasser ab. — Auffallend ist an diesem Sesquiterpenalkohol der niedrige Siedepunkt und das niedrige Volumgewicht.

Burseraceae.

Das Opopanaxharz, wie es jetzt für Parfümeriezwecke Verwendung findet, ist nicht identisch mit dem echten (Umbelliferen-)Opopanax (vgl. HOLMES, Pharm. Journ. III, **21** [1891], 838), sondern wird wahrscheinlich von *Balsamodendron Kafal* Kunth. gewonnen. Durch Wasserdampfdestillation dieses Harzes wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 69) ein ätherisches Öl erhalten: $d_{15} = 0,895$, $\alpha_D = -12°35'$, V.Z. = 14,5; der größte Teil des Öles destillierte im Vakuum unter 3 mm Druck von 45—130°. Der zähflüssige braune Destillationsrückstand wurde mit Phtalsäureanhydrid auf 100° erwärmt, wobei eine Phtalestersäure gewonnen wurde, welche nach dem Verseifen einen Alkohol lieferte: Sdp.$_2$ = 135—137°: dieser war zähflüssig und gab mit Carbanil ein kristallisiertes Phenylurethan, das jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte, so daß anzunehmen ist, daß es sich ev. um ein Gemenge von Sesquiterpenalkoholen handelt.

Euphorbiaceae.

Das Cascarillöl wird zu 1,5—3,0 % aus der von den Bahamainseln stammenden Cascarillrinde (*Croton Eluteria* Bennett) durch Wasserdampfdestillation dargestellt: $d = 0,892—0,925$, $\alpha_D = +2$ bis $+5°$. VÖLCKEL (A. **35** [1840], 307), TROMMSDORFF (TR. N. Journ. d. Pharm. II, **26** [1833], 136), GLADSTONE (Soc. **17** [1864], 1) und BRÜHL (B. **21** [1888], 152) beschäftigten sich mit der Zusammensetzung des Öles und stellten darin hauptsächlich Terpene und Sesquiterpene fest. Neuere Untersuchungen liegen vor von THOMS (Apoth. Ztg. **14** [1899], 562; C. **1900**, II, 574) und ferner von FENDLER (Ar. **238** [1900], 671); es wurden im Öl festgestellt: freie Säure (2,1 %), Eugenol (0,3 %), Terpen, Sdp. 155—157° (10,0 %), l-Limonen (8,8 %), p-Cymol (13,2 %), Sesquiterpen, Sdp. 255—257° (10,5 %), Sesquiterpen, Sdp. 260—265° (33 %), Alkohol $C_{15}H_{23}OH$ Sdp. 280—290° (11 %), hochsiedende sauerstoffhaltige Substanzen (10 %), Harz (1,1 %). Der Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{23}OH$ ist ein grünes Öl: $d_{20} = 0,977$, $[\alpha]_D = -7,30°$, läßt sich acetylieren und benzoylieren; dagegen verliefen mit ihm vorgenommene Oxydations- und Reduktionsversuche negativ.

Araliaceae.

Das Rhizom der in Nordamerika einheimischen *Aralia nudicaulis* ist unter dem Namen „Wild Sarsaparilla" bekannt. ALPERS (Am. Journ. of

Pharm. **71** [1899], 370) erhielt durch Wasserdampfdestillation aus der Wurzel ein ätherisches Öl zu 0,04—0,12 %; es besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen Aralien, ferner enthält es einen sauerstoffhaltigen Körper, der wegen seines hohen Siedepunkts wahrscheinlich in die Klasse der Sesquiterpenalkohole gehört.

Umbelliferae.

Die Umbellifere *Ferula Asa foetida* L. und nahe verwandte Spezies liefern in ihrem eingetrockneten Milchsaft den Stinkasant, welcher wiederum seinerseits durch Wasserdampfdestillation ein sehr kompliziert zusammengesetztes ätherisches Öl gibt. Außer schwefelhaltigen Verbindungen finden wir in dem Öle nach Semmler (Ar. **229**, 1; B. **23** [1890], 3530; B. **24** [1891], 78) Kohlenwasserstoffe, und zwar Terpene und ev. Sesquiterpene, ferner sauerstoffhaltige Körper in den höchstsiedenden Anteilen ($Sdp._9$ = 133—145°, $\alpha_D = -16^\circ$); auch kommen unter diesen solche darin vor, die wahrscheinlich Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ darstellen; durch Destillation über Natrium werden diese zurückgehalten und Cadinen geht über.

Valerianaceae.

Das Baldrianöl (*Valeriana officinalis* L.) enthält in den am höchsten siedenden Anteilen (vgl. Bruylants, B. **11** [1878], 452; Oliviero, C. r. **117** [1893], 1096; Bl. III, **11** [1894], 150; **13** [1895], 917; ferner Gerock, Journ. der Pharm. für Elsaß-Lothr. **19** [1892], 82) einen Körper ($Sdp._{50}$ = 190°), dessen Analysen auf $C_{15}H_{26}O$ hindeuten und welcher nach seinem Verhalten Benzoesäureanhydrid und Salzsäure gegenüber ein Alkohol ist.

V. Hochsiedende sauerstoffhaltige Bestandteile ätherischer Öle, die blau oder grün gefärbt sind.

Unter den ätherischen Ölen findet sich eine ganze Anzahl von Bestandteilen, welche besonders in gewissen Fraktionen eine auffallend dunkelblaue Farbe annehmen ähnlich der einer ammoniakalischen Kupferlösung. Von Natur aus bereits blaue Öle, die diese Farbe schon im Rohöl erkennen lassen, haben wir äußerst wenige; am bekanntesten ist das Kamillenöl (*Matricaria Chamomilla*). Dieses Öl zeigt die blaue Farbe nicht nur im Rohöl, sondern auch mehr oder weniger intensiv in allen Fraktionen. Häufig ist aber die blaue Farbe verdeckt und erscheint durch andere Farben grün, tritt aber beim Zerlegen in einzelne Fraktionen wieder als blau deutlich hervor. Gemeinsam allen blaugefärbten Fraktionen ist, daß sie bei gewöhnlichem Druck hauptsächlich zwischen 275 und 300°, aber auch höher überdestillieren. Man kann nun über die Natur dieser blaugefärbten Fraktionen zweifacher Ansicht sein, entweder ist von Hause aus der größte Teil ungefärbt und nur eine geringe Menge blau gefärbt, die

den übrigen Anteilen die blaue Farbe mitteilt, so daß vielleicht wenige $^1/_{10}$ % von ihr genügen, um letztere hervortreten zu lassen, oder aber wir haben in den Fraktionen vom Sdp. 275—300° in der Tat hauptsächlich eine Verbindung, die blau gefärbt erscheint. Nur in letzterem Falle können wir hoffen, einen Einblick in die Konstitution dieser Verbindung zu erhalten. In folgendem soll die Literatur besprochen werden, welche Angaben über diese blauen Fraktionen enthält, um uns an ihrer Hand ein Urteil zu bilden; dabei werden wiederum die Stammpflanzen der betreffenden Öle dem natürlichen System nach aufgeführt werden.

Piperaceae.

Das ätherische Öl, welches aus den falschen Cubeben (*Piper Lowong* Bl.) gewonnen wird, enthält nach Peinemann (Ar. **234** [1896], 238) Anteile, welche bei 270° übergehen und blaugrüne Farbe besitzen.

Das aus den Beerenfrüchten von *Piper Cubeba* L. hergestellte ätherische Öl siedet hauptsächlich von 250—280°. Cubebenöl ist hellgrün bis blaugrün und erscheint nur dann farblos, wenn die zuletzt übergehenden blauen Anteile aus dem Öle entfernt sind (vgl. auch Umney, Pharm. Journ. London III, **25** [1895], 951 und Schmidt, Ar. **191**, 23).

Aristolochiaceae.

Das kanadische Schlangenwurzelöl (*Asarum canadense*) liefert bei der fraktionierten Destillation in den hochsiedenden Anteilen ein blaues Öl unbestimmter Zusammensetzung, das aus sauerstoffhaltigen Verbindungen mit alkoholischem Charakter besteht (Power und Lees, Soc. **81** [1902], 59).

Lauraceae.

Auch aus dem Kampferöl (*Laurus Camphora*) wurden von Sch. u. Co. (Sch. **1902**, II, 15) durch fraktionierte Destillation blaue Anteile gewonnen und als „Kampferöl blau, dickflüssig“ in den Handel gebracht; sie berichten: „Dieses Öl hat bei einer Siedetemperatur von ungefähr 280—300° C. bei 15° ein spez. Gew. von 0,95—0,96, dreht die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach rechts (wir ermittelten in einem Falle + 32° 55′) und scheint in der Hauptsache aus einem Körper alkoholischer Natur zu bestehen, denn nach der Behandlung mit Acetanhydrid erhält man eine ziemlich beträchtliche Verseifungszahl. Trotz seiner tiefblauen Farbe färbt es, wie Versuche uns gezeigt haben, Seifen nicht.“

Das Pichourimbohnenöl, gewonnen durch Wasserdampfdestillation aus den Samenlappen von *Nectandra Puchury major* Nees und *N. P. minor* Nees, wurde im Jahre 1853 von A. Müller (J. pr. **58** [1853], 463) untersucht. Außer Terpenen ging von 255—256° ein Öl von tief indigblauer Farbe über, während das Rohöl gelblich erscheint. Nach M. destillierten diese Anteile, indem ein blauer Dampf (aus Tröpfchen kondensierten Öles bestehend) überging; diese Fraktion zeigte im Durchschnitt die Zusammen-

setzung 86,0 % C und 11,0 % H. Aus diesen Daten sowohl, wie aus dem Siedepunkt geht hervor, daß der Fraktion noch viel Sesquiterpen beigemengt gewesen ist, und daß sie wenig sauerstoffhaltige Substanzen enthielt; hieraus kann aber auch ferner erkannt werden, daß die färbende Kraft der blauen Anteile, wenn letztere überhaupt sauerstoffhaltig und nicht Kohlenwasserstoffe sind, sehr groß sein muß.

Geraniaceae.

Das Réunion-Geraniumöl (*Pelargonium odoratissimum*) ist meistens grün gefärbt; die Färbung rührt jedoch nicht von Kupfer her, sondern dürfte wahrscheinlich von einem blauen Bestandteil bewirkt werden, der in den höchstsiedenden Fraktionen vorhanden ist. Vgl. auch BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **119** [1894], 281).

Zygophyllaceae.

Durch trockne Destillation des Guajakharzes (*Guajacum officinale*) wird ein ätherisches Öl gewonnen, das intensiv blau gefärbte Anteile enthält.

Meliaceae.

Das Cedrelaholzöl (*Cedrela* Spec.) ist je nach den Stammpflanzen etwas verschiedener Natur. SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 41; **1896**, I, 69) berichten: „Cedernholzöl, La Plata. Farbe hellblau, Ausbeute 0,59 %. Spez. Gew. 0,928. Optisch inaktiv. Cedernholzöl, Punta Arenas (Costarica). Farbe wie voriges. Ausbeute 3,06 %, siedet zwischen 265 und 270°. Spez. Gew. 0,915. Optische Dreh. — 5° 53′ bei 100 mm. Besteht größtenteils aus Sesquiterpen und liefert das bei 118° schmelzende Dichlorhydrat.“ Auch hiernach muß man annehmen, daß die färbende Kraft der blauen Anteile sehr groß sein muß.

Turneraceae.

Die Damianablätter werden hauptsächlich von verschiedenen Turneraarten, namentlich *T. diffusa* Ward. und *T. aphrodisiaca* Ward. geliefert. Aber auch die Blätter anderer Pflanzen werden häufig unter die Damianablätter gemischt. SCH. u. Co. (SCH. **1888**, I, 44; **1897**, I, 13) erhielten zu 0,9 % bei der Wasserdampfdestillation der Damiana-Blätter ein grünliches, dickflüssiges Öl von kamillenartigem Geruch. „Dasselbe hat ein spez. Gew. von 0,970 und siedet zwischen 250 und 310°. Es enthält in den hochsiedenden Anteilen ein blaues Öl.“

Araliaceae.

Das ätherische Öl aus dem Rhizom von *Aralia nudicaulis* („Wild-Sarsaparilla“) wurde von ALPERS (Am. Journ. of Pharm. **71** [1899], 370) näher untersucht. Die höchstsiedenden (gegen 300°) Anteile destillierten blau gefärbt über.

Umbelliferae.

In dem dunkelgelben Bärwurzelöl (*Meum athamanticum* Jaqu.) vom spez. Gew. d_{21} = 0,999, gewonnen aus den trocknen Wurzeln durch Wasserdampfdestillation zu 0,67 %, finden sich (Sch. **1889**, I, 43) bei der fraktionierten Destillation Anteile, die bis zu 300° sieden, grünblau gefärbte Verbindungen, indem die Hälfte des Öles verharzte und zurückblieb.

Das Öl der schwarzen Pimpinellwurzel (*Pimpinella nigra* Willd.) färbt sich im Sonnenlicht in verschlossenen Gefäßen nach einiger Zeit grün (Bley, Trommsd. N. J. der Pharm. II, **13** [1826], 43).

Das japanische Angelicawurzelöl (*Angelica refracta* Fr. Schmidt) siedet (Sch. **1889**, I, 3) von 170—310°. „Die zuletzt übergehenden Anteile sind von schöner, blaugrüner Farbe.

Das Asa foetida-Öl (Semmler, Ar. **229** [1891], 19; B. **23**, 3532) enthält in seinen hochsiedenden Anteilen ebenfalls blaue Verbindungen, die nach der Formel $(C_{10}H_{16}O)_x$ zusammengesetzt sind: d_{22} = 0,9639, α_D = — 16° (100 mm); bei der Destillation mit Natrium bleibt Kohlenwasserstoff vom $Sdp._9$ = 123° übrig (vgl. auch Flückiger, Pharmacognosie).

Ferula rubricaulis Boiss. und *F. galbaniflua* Boiss. et Buhse und ev. auch noch andere nahe verwandte Ferulaarten liefern einen Milchsaft, welcher eingetrocknet als Galbanum- oder Mutterharz in den Handel kommt. Dieses Harz liefert zwei ätherische Öle, von denen das eine durch Wasserdampf-, das andere durch trockne Destillation gewonnen werden kann. Das letztere ist grünblau und wurde von Mössmer (A. **119** [1861], 262) näher untersucht. Der Siedepunkt der intensiv blauen Anteile lag besonders bei 289°; die blaue Farbe blieb auch nach dem Rektifizieren über Ätzkalk bestehen; alkoholische Eisenchloridlösung verwandelt sie in lichtgrün, Salpetersäure in der Kälte in gelbrot usw. Die Analysen der bei 289—290° siedenden Anteile ergaben ca. 83,75 % C und 10,5 % H. Über Na destilliert resultierte ein Kohlenwasserstoff, der konstant bei 254° siedete, mit P_2O_5 behandelt ergab sich ein Öl, welches bei 250—253° überging und einen geringeren Wasserstoffgehalt aufwies. Mössmer nimmt für das blaue Öl die Zusammensetzung „$C_{20}H_{29}OH$", für das mit Na behandelte „$C_{20}H_{30}$" an usw. — Kachler (B. **4**, 36) untersucht dieses Öl ebenfalls und findet die bei 281° übergehenden Anteile analog zusammengesetzt wie die blauen Anteile des Kamillenöls.

Die Sumbulwurzel stammt von verschiedenen Pflanzen, namentlich von *Nardostachys Jatamansi* D. C.; sie liefert mit Äther usw. ausgezogen einen harzartigen Rückstand, den Sumbulbalsam. Bei der trocknen Destillation des letzteren entsteht ein blaues Öl.

Die Wurzeln von *Ferula Opopanax* L. geben beim Einschneiden einen Milchsaft, welcher allmählich erhärtet und dann das Opopanax bildet. Über die blauen Anteile des aus diesem Harz gewonnenen Öles vgl. Ar. **237** [1899], 256.

Labiatae.

In dem ätherischen Patschuliöl (*Pogostemon Patschuli* Pellet.) konnte Gladstone (Soc. **17** [1864], 3) in den am höchsten siedenden Anteilen blau gefärbte Bestandteile, das „Azulen“ oder „Coeruleïn“, feststellen.

Auch in dem gelblich-grün gefärbten ätherischen Öl der Dilemblätter (*Pogostemon comosus* Miqu.), dessen Volumgewicht 0,960 beträgt (Sch. **1888**, II, 42) und das von 250—300° siedet, dürften sich diese Anteile finden.

Valerianaceae.

Das wiederholt erwähnte Baldrianöl wurde zuerst eingehend von Bruylants (B. **11** [1878], 452) untersucht; bereits Flückiger (Ar. **209** [1876], 204) hatte aus dem Rohöl gegen 300° siedende blaue Anteile isoliert. Bruylants (a. a. O., S. 456) sagt: „Die Flüssigkeit, welche bei 285—290° siedet, ist eine sirupähnliche, grünliche, schwach ätherisch riechende Masse; mit Wasserdämpfen destilliert ist sie farblos; sie wird selbst nicht von geschmolzenem Ätzkali angegriffen; bei dieser Behandlung nimmt sie eine indigoblaue Farbe an.“ —

Auch aus dem Öl der japanischen Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) konnten dieselben hochsiedenden blauen Anteile isoliert werden (Bertram und Gildemeister, Ar. **228** [1890], 483).

Compositae.

Matricaria Chamomilla L. liefert ein ätherisches Öl, welches seit sehr langer Zeit bekannt ist und wegen seiner auffallenden blauen Farbe bereits um die Mitte des fünfzehnten Jahrhunderts erwähnt wird (vgl. auch Saladini Asculi, Compendium aromatariorum. Venetii **1488**, Index); auch in den verschiedenen Taxen des sechzehnten Jahrhunderts findet dieses Öl Erwähnung. Die erste chemische Untersuchung dürfte von Zeller aus dem Jahre 1827 (Buchners Reper. für die Pharm. **25** [1827], 467) herrühren. Aber diese sowohl, als die folgenden von Bornträger (A. **49** [1844], 243) und Bizio (J. **1861**, 681) enthalten keine Angaben, die Klarheit über die Zusammensetzung des Öles verbreiten könnten. Bornträger fand bei der Analyse ca. 79,8 % C und 10,7 % H. Gladstone (Soc. II, 2 [1863], 1; J. **1863**, 550) beschäftigt sich mit dem blauen Anteil des Öles, den man früher vielfach als kupferhaltig ansah, bis man dasselbe blaue Öl auch bei der Destillation aus Glasgefäßen erhielt. Gl. hatte einen gleichen oder ähnlichen blauen Körper auch aus dem Wermut- und Schafgarbenöl erhalten; aus dem Kamillenöl gewann er durch fraktionierte Destillation zuerst in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, alsdann ein bei ungefähr 200° siedendes sauerstoffhaltiges Öl und zuletzt bis 320° die blauen Anteile, die Gl. als eine Auflösung des Farbstoffs in einem Öl von hohem Siedepunkt betrachtet; durch SO_2, Schwefelkohlenstoff, Bromwasser oder Tierkohle wird das Öl nicht entfärbt. Der blaue Körper wird von Gl. „Coeruleïn“ genannt.

Piesse (C. r. 57 [1863], 1016; C. 1864, 320) nennt diesen blauen Körper „Azulen"; derselbe habe das Volumgewicht 0,91, entspreche der Formel „$C_{16}H_{12}$, HO" und bilde einen blauen Dampf, der nach Versuchen von Brewster das Licht bei den Fraunhoferschen Linien A und B sehr stark absorbiere.

Kachler (B. 4 [1871], 36) beschäftigt sich alsdann eingehend mit der Untersuchung des Kamillenöls. Bei der fraktionierten Destillation findet er, daß das Öl hauptsächlich von 255—295° siedet; Fraktion 281—289° liefert 79,25% C und 10,40% H; mit Kalium behandelt entsteht daraus ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 250—255°. K. ist der Meinung, daß die blauen Anteile des Kamillenöls sich mit jenen des besonders von Mössmer (A. 119 [1861], 262) untersuchten Galbanum-Öles decken, indem er auch dieses Öl näher untersucht; auch durch Einwirkung von P_2O_5 auf die blauen Anteile erhält er in beiden Fällen dieselben Körper (vgl. über Weiteres die Originalarbeit).

Das Wermutöl (*Artemisia Absinthium* L.) enthält nach Gladstone ebenfalls hochsiedende Anteile, deren Farbe nach Leblanc (Gmelins Handbuch I, 7, 326; vgl. über Literatur Beilstein und Kupffer, A. 170 [1873], 290) dunkelblau ist. — Gladstone (Soc. II, 2 [1863], 1) konstatiert ebenfalls die blauen Anteile im Wermutöl und spricht sie als identisch mit jenen des Kamillenöls usw. an. — Beilstein und Kupffer (A. 170, 290) fraktionieren die hochsiedenden Anteile des Wermutöls und finden: „namentlich besitzen die Dämpfe der zwischen 270° und 300° siedenden Portionen eine prächtige, tief indigoblaue Farbe". B. und K. sind der Meinung, daß der blaue Bestandteil des Wermutöls ebenfalls wie jener des Kamillenöls nach der Formel $3(C_{10}H_{16}O)$ zusammengesetzt sei.

Das Schafgarbenöl (*Achillea Millefolium* L.) enthält in den hochsiedenden Anteilen ebenfalls blau gefärbte Bestandteile. Gladstone (Soc. II, 2, 1; J. 1863, 550) hält diese für identisch mit jenen des Kamillen- und Wermutöls. Schon das Rohöl, $d = 0{,}905—0{,}925$, besitzt häufig dunkelblaue Farbe. Aubert (Journ. Am. chem. Soc. 24 [1902], 778; C. 1902, II, 798) ist jedoch der Ansicht, daß die blauen Anteile des Schafgarbenöls mit jenen der genannten anderen Öle nicht identisch sind; 86 Volumteile gingen von 170—235° über, die alle blau gefärbt waren; die Hauptfraktion siedete von 210—220° und machte 50 Volumteile des Rohöls aus, war ebenfalls blau gefärbt, hatte aber nach $1^1/_2$ Jahren andere Färbung angenommen. — Es muß dahingestellt bleiben, ob nicht doch in allen Fällen dieselbe blaue Verbindung vorliegt, die mit niedriger siedenden Anteilen bereits übergeht; die geringen Mengen begleitenden Anteile verändern sich allmählich und verlieren ihre blaue Farbe.

Das ätherische Römisch-Kamillenöl (*Anthemis nobilis* L.), aus frischen Blüten dargestellt, ist intensiv blau und seine Farbe bleibt lange bestehen, dagegen erhält man aus getrockneten Blüten ein blaues Öl, welches bald grünlich-gelb wird. Hiernach scheint das Römisch-Kamillenöl nur wenig von der blauen Verbindung zu enthalten.

Achillea coronopifolia Willd. gibt ein ätherisches Öl (SCH. **1893**, I, 64) welches tief blau gefärbt ist und einen angenehmen, kräftigen, an Rainfarn erinnernden Geruch besitzt; $d_{15} = 0{,}924$.

Achillea moschata L. liefert bei der Wasserdampfdestillation des trocknen, blühenden Krautes zu 0,5 % ein ätherisches Öl von blauer Farbe (SCH. **1894**, II, 27).

Auch das Alantöl (*Inula Helenium* L.) soll in den höchstsiedenden Anteilen blaugefärbte Verbindungen enthalten (vgl. BORNEMANN, „Flüchtige Öle“, S. 75).

Aus den gebrachten Mitteilungen ergibt sich, daß die in den erwähnten ätherischen Ölen vorkommenden blauen Anteile hauptsächlich mit den höchstsiedenden Anteilen (bis zu ca. 300°) übergehen; in ihrer chemischen Zusammensetzung nähern sich diese Anteile der ungefähren Bruttoformel $(C_{10}H_{16}O)_x$. Jedoch dürfen wir hierbei nicht vergessen, daß es außerordentlich schwer hält, diese Fraktionen von Kohlenwasserstoffen zu befreien, so daß der Kohlen- und Wasserstoffgehalt noch geringer sein kann. Auffallend ist, daß ein Molekül von einem verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt eine derartige intensiv blaue Farbe besitzen soll; man kann annehmen, daß zwei Moleküle einer Verbindung, die in sehr naher Beziehung zu den Sesquiterpenalkoholen oder Sesquiterpenen steht, zusammentreten und z. B. ähnlich wie im Indigo ein Molekül mit der Gruppe $>C:C<$ bilden können, welches bei der Destillation leicht zerfällt und beim Verdichten der Substanz sich wiederum zu der blauen Flüssigkeit vereinigt. Kommt aber dem Molekül wirklich nur die einfache Formel zu, so könnten wir es ev. mit einer gefärbten Verbindung $C_{15}H_{22}O_2$ zu tun haben; jedoch müssen weitere Versuche hierüber entscheiden.

Auch im Laboratorium können wir die Bildung blauer Öle bewirken, die zweifellos in naher Beziehung zu den in der Natur vorkommenden stehen. WALLACH (A. **279**, 397) beobachtet bei der Bildung des Sesquiterpens Guajen aus dem Guajol, daß intensiv gefärbte Anteile hierbei entstehen und mit überdestillieren; W. ist der Ansicht, daß dies nur geringe Beimengungen seien. Auch GADAMER (Ar. **241** [1903], 33) beobachtet analoge Erscheinungen bei der Abspaltung von Wasser aus dem Atraktylol, sowie daß das Guajen unter Sauerstoffaufnahme in blaue Verbindungen übergehe. — Das Vetiven addiert nach GENVRESSE u. LANGLOIS (C. r. **135** [1902], 1059) unter Blaufärbung Brom.

Alle diese Reaktionen scheinen dafür zu sprechen, daß hierbei Oxydation stattfindet, wie sich z. B. auch die hochsiedenden Bestandteile des Baldrianöls beim Schmelzen mit KOH blau färben; bei den natürlichen blaugefärbten Ölen hat diese Oxydation bereits in der Pflanze stattgefunden. Ferner sollen verharzte Öle mehr blaue Anteile liefern als frische, ebenso alte Ausgangsrohmaterialien. Anderseits scheint das blaue Öl nicht luftbeständig zu sein, sondern färbt sich braun, während es sich unter Luftabschluß im zugeschmolzenen Rohr sehr lange Zeit hält. BORNEMANN „Flüchtige Öle“, S. 75) sagt: „Der Dampf des Farbstoffs (derselbe ist

flüchtig!) ist farblos, erscheint aber bei der Kondensation blau (Chem. Centralblatt III, **14**, 1883, S. 205). Nach anderen ist freilich auch der Dampf tiefblau gefärbt.“ „Wie es scheint, ist der blaue Farbstoff das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs.“ So einfach liegen zweifellos jedoch die Verhältnisse nicht, sondern wir müssen wahrscheinlich annehmen, daß entweder, wie bereits erwähnt, nur geringe Mengen einer bimolekularen Verbindung entstehen, oder daß ein sauerstoffhaltiges Molekül, vielleicht ein Keton mit zwei benachbarten doppelten Bindungen usw. vorliegt.

VI. Hydriert-cyklische Bestandteile ätherischer Öle, die mehr als 15 Kohlenstoffatome aufweisen.

In den ätherischen Ölen sind bisweilen Verbindungen konstatiert worden, welche mehr als 15 Kohlenstoffatome enthalten sollen; jedoch hat es sich in sehr vielen Fällen herausgestellt, daß man es dann mit einem Gemenge zu tun hatte, gewöhnlich von Sesquiterpen und Sesquiterpenalkohol. Zweifellos existieren anderseits cyklische sauerstoffhaltige Verbindungen, die einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen.

284. Turmerol $C_{19}H_{28}O$.

Vorkommen, Isolierung usw. Die Zingiberacee *Curcuma longa* L. liefert ein Öl, welches schon verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung war. Bolley, Suida und Daube (J. pr. **103** [1868], 474; J. für Pharm. **1868**, 47) fanden, daß das Curcumaöl bei 220° zu destillieren beginnt, jedoch erst bei 250° in größeren Mengen überzugehen scheint usw. — Jakson und Mencke (Am. chem. Journ. **4** [1882], 368 und Pharm. Journ. London III, **13** [1883], 839) untersuchten die unter 60 mm Druck zwischen 193 und 198° übergehende Fraktion, deren Analyse auf $C_{19}H_{28}O$ hinwies, $d_{17} = 0{,}9016$, $[\alpha]_D = +33{,}52^0$; unter gewöhnlichem Luftdruck siedet diese Turmerol genannte Verbindung bei 285—290°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat soll daraus Terephtalsäure entstehen. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhielt Ivanow-Gajewsky (B. **5** [1872], 1102) Valerian- und Capronsäure. Mit starker Salzsäure gewannen J. u. M. ein Chlorid, das sie als Turmerylchlorid $C_{19}H_{27}Cl$ ansprechen.

Es ist unmöglich nach diesen wenigen Angaben zu entscheiden, ob wirklich in dem Turmerol eine reine Verbindung vorliegt oder nicht vielmehr ein Gemenge von ev. sesquiterpenalkoholartigen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen. Auffallend ist das niedrige Volumgewicht des Turmerols.

---

285. Alkohol $C_{20}H_{32}O$.

Vorkommen usw. Durch Wasserdampfdestillation des Holzes von *Erythroxylon monogynum* Roxb. gewannen Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 100)

in einer Ausbeute von 2,56 % ein ätherisches Öl, welches eine klebrige Kristallmasse von angenehmem, an Guajakholzöl erinnernden Geruch darstellte; Volumgew. kleiner als 1, S.Z. = 6,77, E.Z. = 1,56, Smp. des Öles 42—45°, E.Z. nach der Acetylierung = 131. Der Nachlauf des Öles wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, um den kristallisierten Körper zu fassen. Durch Ausfrieren der unter 8 mm Druck von 212—216° übergehenden Anteile wurde die feste Verbindung $C_{20}H_{32}O$ gewonnen: Smp. 117—118°, α_D (in 13 %iger Chloroforml.) = + 32° 28′.

Chem. Eig. des Alkohols $C_{20}H_{32}O$. Das Acetat $C_{22}H_{34}O_2$ wurde gewonnen, indem 4 g des Alkohols mit 6 ccm Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat gekocht wurden; Smp. 72—73°.

Charakteristisch für diesen Alkohol ist seine Zusammensetzung, sowie sein Smp. 117—118°, ebenso sein Acetat vom Smp. 72—73°.

Über die **Konstitution** ist nur anzugeben, daß der Körper ein Alkohol ist, wahrscheinlich ein sekundärer oder primärer. Seiner Bruttoformel nach ist ev. anzunehmen, daß er in naher Beziehung zu den Diterpenalkoholen $C_{20}H_{34}O$ steht; jedoch könnte man auch eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{15} \cdot C_{10}H_{16}OH$ vor sich haben. Jedenfalls dürfte dieser Alkohol zu den hydriert-cyklischen gehören.

B. Hydriert-cyklische Aldehyde.

Vielfach wurden die Beziehungen der abgehandelten hydriert-cyklischen Alkohole zu den hydriert-cyklischen Kohlenwasserstoffen gestreift; wir sahen, wie wir aus den Kohlenwasserstoffen durch Wasseranlagerung, so z. B. von den Terpenen $C_{10}H_{16}$ zu den Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ oder von den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ zu Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{26}O$ gelangen konnten. Ein anderer Weg zu den Alkoholen führte über die Halogensubstitutionsprodukten, z. B. konnte aus dem aktiven Limonenbromhydrat aktives Terpineol gewonnen werden. Auch durch Verseifung von Estern, die in der Natur vorkommen, gelang vielfach die Darstellung von Alkoholen. Es sind dies alles Methoden, wie wir sie in der allgemeinen organischen Chemie anwenden. Analog verhält es sich mit den hydriert-cyklischen Aldehyden bzw. Ketonen. Können wir die Alkohole auffassen als Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe, so sind die Aldehyde und Ketone anzusehen als die Oxydationsprodukte primärer bzw. sekundärer Alkohole. Unter den Bestandteilen ätherischer Öle spielen nun die hydriert-cyklischen Ketone zweifellos eine größere Rolle als die hydriert-cyklischen Aldehyde, während es in der aliphatischen Reihe und, wie wir später sehen werden, in der Benzolreihe umgekehrt ist. Hydriert-cyklische Aldehyde kennen wir als Bestandteile ätherischer Öle wenige; aber auch synthetisch sind Vertreter dieser Körperklasse verhältnismäßig wenig dargestellt worden; zum Teil hat diese Erscheinung, wie wir sehen werden, darin ihren Grund, daß sich die Aldehydgruppe bei Ringschlüssen vielfach

selbst an der Ringschließung beteiligt und dadurch verschwindet und daß die hydriert-cyklischen Aldehyde sehr leicht, häufig schon durch den Sauerstoff der Luft, oxydiert werden.

Zum **Vorkommen** der hydriert-cyklischen Aldehyde ist zu bemerken, daß sie niemals bisher als Hauptbestandteile ätherischer Öle aufgefunden wurden, wie etwa das Citronellal oder Citral in der aliphatischen Reihe, sondern daß sie prozentualiter stets stark zurücktreten. Die **Isolierung** erfolgt in vielen Fällen am besten durch Behandlung mit Bisulfitlösung auf der Schüttelmaschine usw. **Synthetisch** sind einige hydriert-cyklische Aldehyde ebenfalls gewonnen worden, jedoch weniger die in den ätherischen Ölen sich findenden als andere; ich erinnere an die Cyklocitrale, an den hydrierten Cuminaldehyd usw. Im allgemeinen lassen sich die Aldehyde durch Oxydation der zugehörigen primären Alkohole oder durch Destillation von Kalksalzen mit ameisensaurem Kalk gewinnen. Beim Cyklocitral haben wir die Synthese eines hydriert-cyklischen Aldehyds aus aliphatischen Verbindungen.

Die **physikalischen Eigenschaften** richten sich natürlich ganz nach der Konstitution der vorliegenden Aldehyde. Bei dem Übergang aus der aliphatischen Reihe in die cyklische, wobei natürlich eine doppelte Bindung verschwindet, steigt nichtsdestoweniger häufig das Volumgewicht und fällt der Siedepunkt (vgl. Cyklocitral, Bd. I).

Das Volumgewicht der hierher gehörigen Aldehyde pflegt um ein geringes höher zu sein als das der zugehörigen primären Alkohole, dagegen liegt der Siedepunkt niedriger als bei den Alkoholen. Die Aldehyde sind häufig durch geringe Beimengungen leicht gelb gefärbt.

Die **chemischen Eigenschaften** der hydriert-cyklischen Aldehyde unterscheiden sich im wesentlichen in nichts von denen anderer Aldehyde; zu betonen ist besonders nur die bereits erwähnte leichte Oxydierbarkeit; so geht z. B. Kampfenilanaldehyd sehr leicht in Kampfenilansäure über. Die hier in Frage stehenden Aldehyde liefern ebenfalls Oxime, Semicarbazone usw.

Die **Identifizierung** geschieht häufig durch die soeben erwähnten kristallisierten Verbindungen, namentlich durch die Semicarbazone.

Zur **Konstitution** ist im allgemeinen zu bemerken, daß die hydriert-cyklischen Aldehyde genau so wie die Kohlenwasserstoffe und Alkohole entweder bicyklischer oder monocyklischer Natur sein können. Bicyklische Aldehyde sind als Bestandteile ätherischer Öle bisher nicht konstatiert, dagegen bisweilen synthetisch dargestellt worden. Die hierher gehörigen monocyklischen Aldehyde sind entweder gesättigter oder ungesättigter Natur. Mehrwertige Aldehyde hat man bisher nicht dargestellt. Im übrigen können wir es bei den Konstitutionen der hydriert-cyklischen Aldehyde mit denselben Anordnungen der Kohlenstoffatome usw. im Molekül zu tun haben, wie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

Geschichtlich gehören die hydriert-cyklischen Aldehyde zu denjenigen Bestandteilen ätherischer Öle, die hauptsächlich erst in der letzten Periode aufgefunden und näher studiert wurden. Da es verhältnismäßig nur wenige primäre hydriert-cyklische Alkohole gibt, diese auch schwer auf

präparativem Wege zu gewinnen sind, so liegt das späte Studium dieser Aldehyde in der Natur der Sache. Daß sich diese Aldehyde so selten als Bestandteile ätherischer Öle finden, dürfte auf die leichte Oxydierbarkeit aldehydischer Verbindungen in der lebenden Zelle zurückzuführen sein.

Zur Einteilung der hydriert-cyklischen Aldehyde ist zu bemerken, daß wir denselben Grundsätzen folgen wie bei den hydriert-cyklischen Alkoholen, daß sie angeordnet werden nach der Anzahl der Kohlenstoffatome, daß in zweiter Linie die hydriert-bicyklischen, dann die monocyklischen abgehandelt werden. Zu bemerken ist, daß wir auch bei den Aldehyden wiederum die Erfahrung machen, daß es sich um Moleküle handelt, die 10 oder 15 Kohlenstoffatome aufweisen.

I. Hydriert-cyklische Aldehyde mit 10 Kohlenstoffatomen.

Abgesehen von einigen als Bestandteile ätherischer Öle vorkommenden hydriert-cyklischen Aldehyden werden wir diese Verbindungen auf künstlichem Wege im allgemeinen, also auch bei Aldehyden mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, nur dann aus Bestandteilen ätherischer Öle darstellen können, wenn Pseudoterpene, also Terpene mit semicyklischer doppelter Bindung, oder mit der doppelten Bindung in der Isopropenylgruppe, oder wenn primäre Alkohole vorliegen; aber alle diese Verbindungen gehören als Bestandteile ätherischer Öle nicht zu den häufigeren, bzw. läßt sich die Isopropenylgruppe nicht so leicht in die Aldehydgruppe überführen. Die primären Alkohole dagegen liefern mit Chromsäure in Eisessiglösung häufig in guter Ausbeute die zugehörigen Aldehyde, nur muß man auf Invertierungen, die mit Ringschlüssen verbunden sein können, achten. Die Pseudoterpene, wie z. B. das Kampfen, liefern durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst ein Glykol, welches durch Wasserabspaltung sehr leicht in einen Aldehyd übergeführt werden kann.

1. Hydriert-cyklische Aldehyde mit 10 Kohlenstoffatomen der Formel $C_nH_{2n-2}O$.

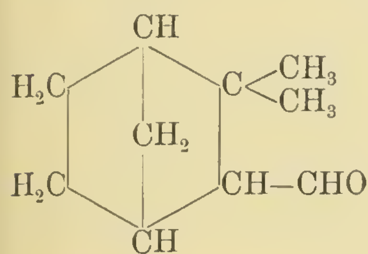
Es ist bisher nicht gelungen, Aldehyde, die in naher Beziehung zum Menthan, also zum Hexahydrocymol stehen, darzustellen, da wir die primären Menthanole ebenfalls nicht kennen, auch hierher gehörige Kohlenwasserstoffe mit einer Methengruppe nicht bekannt sind.

2. Hydriert-cyklische Aldehyde der Formel $C_nH_{2n-4}O$.

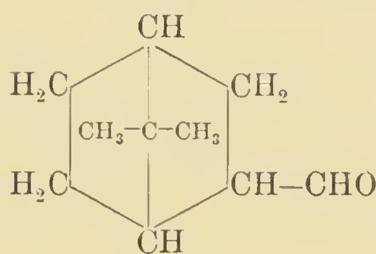
Aldehyde dieser allgemeinen Bruttoformel können entweder bicyklisch gesättigt oder monocyklisch ungesättigt sein.

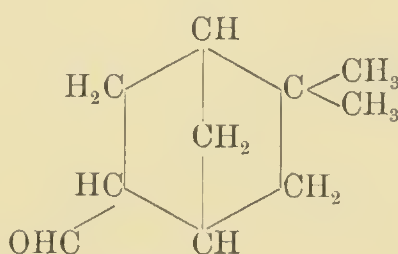
α) Hydriert-bicyklische Aldehyde $C_{10}H_{16}O$.

Zu dieser Abteilung gehören Aldehyde, welche sich von den bicyklischen Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$ und den entsprechenden primären Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ ableiten; sie können aber auch z. B. gewonnen werden aus den bicyklischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer semicyklischen doppelten Bindung, z. B. aus dem Kampfen. In der Natur sind diese Aldehyde bisher nicht angetroffen worden (vgl. unten Aldehyd aus Lemongrasöl). Es kommen in Betracht Aldehyde, die dem Pentocean-, dem Tetroceansystem bzw. dem Trioceansystem angehören können. Im wesentlichen würde es sich um folgende Aldehyde handeln:

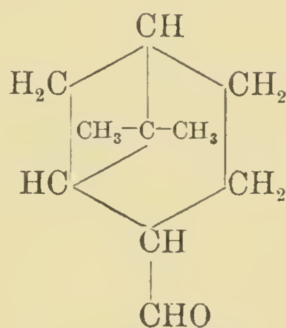


Kampfenilanaldehyd

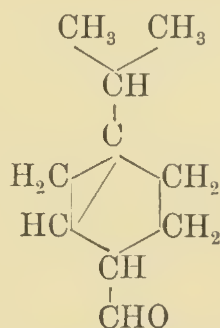




Fenchenylanaldehyde



Nopinaldehyd

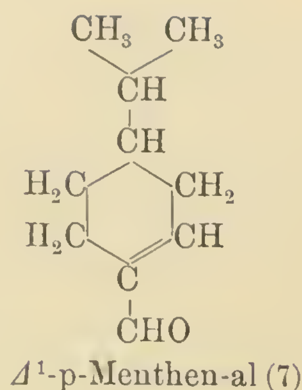


Sabinenaldehyd

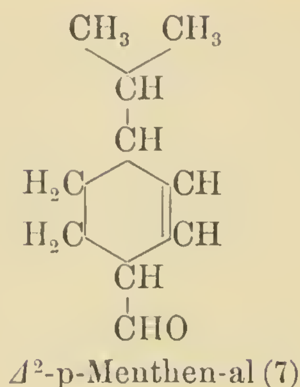
Von allen diesen Aldehyden ist bekannt der Kampfenilanaldehyd (vgl. Kampfen, Bd. II, S. 86), ev. der Nopinaldehyd (vgl. Einwirkung von Chromsäure auf Pinen, Bd. II, S. 243 u. 276); dagegen sind bisher weder die Fenchenylanaldehyde, noch der Sabinenaldehyd dargestellt worden. Von den Fenchenen kennt man auch bisher nicht die Fenchenglykole, dagegen ist das Sabinenglykol bekannt, aber die Wasserabspaltung aus diesem verläuft hauptsächlich in der Richtung, daß das Wasserstoffatom aus dem Kern genommen wird, so daß auf diese Weise Dihydrocuminalkohole entstehen.

β) Hydriert-monocyklische Aldehyde $C_{10}H_{16}O$.

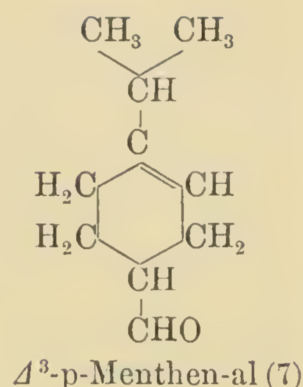
Sehen wir davon ab, daß die Aldehydgruppe in der Isopropylseitenkette stehen kann, so können wir uns die hierher gehörigen Menthenale entstanden denken aus den Menthenen, in denen die CH_3-Gruppe zur Aldehydgruppe oxydiert ist. Ausscheiden können wir von Hause aus die m-Menthenale, da diese bisher weder in der Natur aufgefunden, noch auf künstlichem Wege dargestellt wurden. Theoretisch möglich sind drei cyklisch-ungesättigte Menthenale:



Δ¹-p-Menthen-al (7)

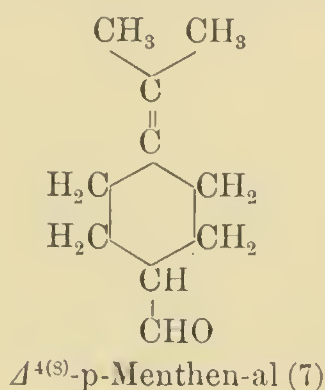


Δ²-p-Menthen-al (7)



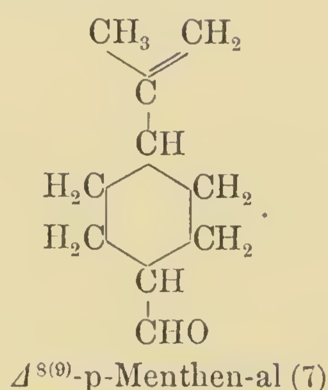
Δ³-p-Menthen-al (7)

und zwei extracyklisch-ungesättigte Menthenale:



Δ⁴⁽⁸⁾-p-Menthen-al (7)

und

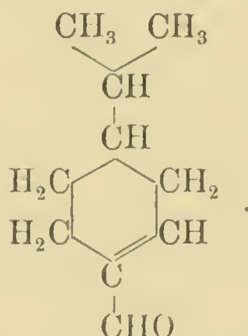


Δ⁸⁽⁹⁾-p-Menthen-al (7)

Es sind nun ferner nicht nur einige von diesen Menthenalen dargestellt worden, sondern zweifellos finden sich als Bestandteile ätherischer Öle Aldehyde, welche nicht nur nicht hydrierte Cuminaldehyde sind, sondern sich vielleicht gar nicht einmal vom p-Cymol ableiten. Auf synthetischem Wege ist eine Gruppe von Aldehyden dargestellt worden, die Abkömmlinge eines hydrierten trimethylierten Benzaldehyds sind, d. s. Glieder der Cyklocitralreihe und mit dieser nahe verwandte Verbindungen (vgl. Citral und Methylheptenon, Bd. I). —

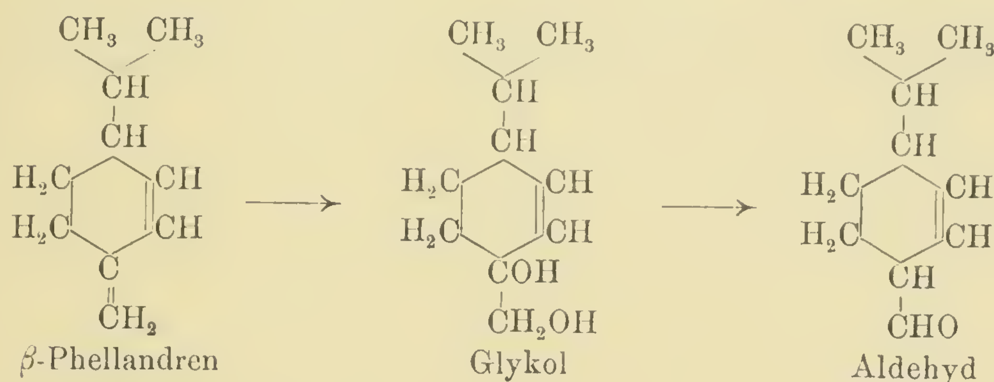
Als Bestandteile ätherischer Öle sind folgende aufgefunden worden:

286. Phellandral $C_{10}H_{16}O$ (ein Tetrahydrocuminaldehyd)



Vorkommen, Isolierung usw. SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 91 und **1905**, II, 71) isolierten aus dem Wasserfenchelöl (*Phellandrium aquaticum* L.) durch die Bisulfitverbindung hindurch einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, den sie Phellandral genannt haben. — Durch Oxydation des ps-Phellandrens (β-Phellandren) erhielt WALLACH (A. **336** [1904], 9; A. **340** [1905], 1) ein Glykol $C_{10}H_{18}O_2$, aus welchem durch Wasserabspaltung ein Aldehyd

gewonnen wurde, der chemisch identisch ist mit dem im Wasserfenchelöl gefundenen. Nach WALLACH verläuft die Reaktion folgendermaßen:



(vgl. jedoch über diese Formeln weiter unten).

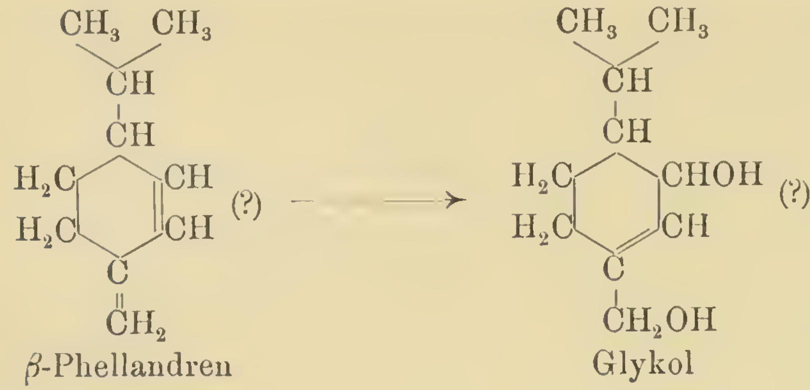
Physik. Eig. des Phellandrals: Sdp.$_5$ = 89°, $d_{15} = 0{,}9445$, $n_{D_{20}} = 1{,}4911$, $\alpha_D = -36^\circ 30'$. WALLACH beobachtete: $d_{20} = 0{,}93$, $n_{D_{20}} = 1{,}4903$.

Chem. Eig. des Phellandrals. Hauptsächlich sind die Oxydationsreaktionen des Phellandrals studiert worden; der Aldehyd wird, an der Luft sich selbst überlassen, allmählich zur Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Smp. 144—145° oxydiert; dieselbe Säure entsteht auch durch Oxydation mit Silberoxyd. Läßt man Kaliumpermanganat einwirken, so resultiert eine Säure $C_9H_{16}O_4$, die wahrscheinlich Isopropyladipinsäure ist. Außerdem findet sich in geringer Menge eine Säure vom Smp. 115—116° (Isopropylbernsteinsäure?). Durch Destillation des Kalksalzes der Säure $C_9H_{16}O_4$ entsteht das Isopropyl-1-Pentanon-3 $C_8H_{14}O$, Sdp. 190—193°, im Geruch an Menthon und Thujon erinnernd: sein Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3$ schmilzt bei 187°. Durch Oxydation dieses Ketons mit BECKMANNscher Mischung entstand ein Säuregemisch, das bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

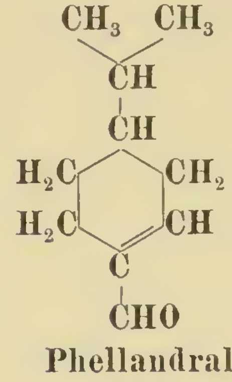
Das Phellandral reagiert mit Hydroxylamin und bildet ein Oxim $C_{10}H_{16}:NOH$ vom Smp. 87—88°; sein Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ schmilzt bei 202—204°, während das Phenylhydrazon den Smp. 122—123° zeigt. — Über weitere Derivate des Oxims, die daraus durch Reduktion entstehen, vgl. WALLACH (a. a. O.) und Phellandren, Bd. II, S. 458.

Besonders charakteristisch für die **Identifizierung** des Phellandrals sind das soeben erwähnte Oxim und Semicarbazon. Zur **Konstitution** ist zu bemerken, daß durch die Aboxydation zu einer Säure $C_9H_{16}O_4$ die doppelte Bindung, die im Phellandral den physikalischen Konstanten nach vorhanden sein muß — über die Aldehydnatur entscheidet die Oxydation zur Säure $C_{10}H_{16}O_2$ an der Luft oder mit Silberoxyd — sich in der α, β-Stellung zur Aldehydgruppe befinden muß, so daß im Phellandral ein Δ^1-p-Menthenal(7) vorliegen muß. Deshalb muß bei der künstlichen Darstellung aus dem β-Phellandren, wenn anders diesem Terpen des Wasserfenchelöls die von WALLACH angenommene Konstitution zukommt, durch Einwirkung der Säure eine Verschiebung der doppelten Bindung aus der β, γ- in die α, β-Stellung stattgefunden haben; es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß dem Phellandrenglykol bereits eine andere Formel

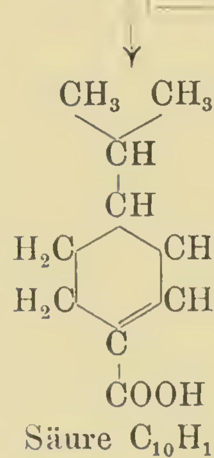
Phellandral.



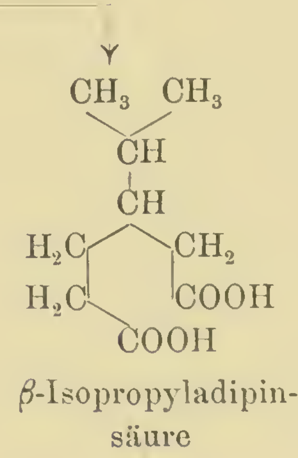
β-Phellandren → Glykol



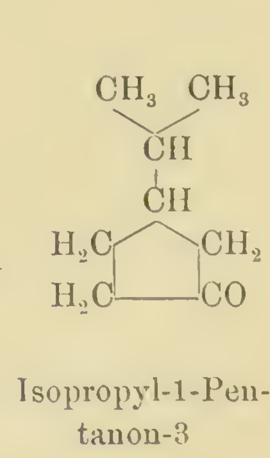
Phellandral



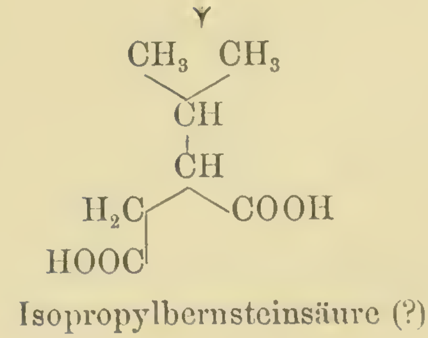
Säure $C_{10}H_{16}O_2$



β-Isopropyladipinsäure



Isopropyl-1-Pentanon-3



Isopropylbernsteinsäure (?)

zukommt, als oben angenommen worden ist Es ist nicht anzunehmen, daß bei der Oxydation des Phellandrals mit $KMnO_4$ eine Verschiebung der doppelten Bindung statthat. Die Konstitution des im Wasserfenchelöl aufgefundenen Phellandrals dürfte demnach die oben angegebene sein; inwieweit der auf künstlichem Wege aus dem Phellandren dargestellte Aldehyd auch in optischer Hinsicht mit dem natürlich vorkommenden übereinstimmt, muß durch weitere Versuche entschieden werden.

In **geschichtlicher** Beziehung ist zu bemerken, daß die Chemie des Phellandrals in den letzten Jahren Bearbeitung fand, ebenso wurde es erst in allerletzter Zeit, zuerst von SCH. u. Co., mittels der Bisulfitverbindung aus dem Wasserfenchelöl abgeschieden. Wenn auch dieser Aldehyd nur in geringer Menge im Wasserfenchelöl vorkommt, so dürfte er doch nicht unwesentlich zum Geruch dieses Öles beitragen. Interessant ist, daß sich der Aldehyd neben einem Kohlenwasserstoff im Wasserfenchelöl findet, durch dessen Oxydation er auf künstlichem Wege gewonnen werden kann. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Oxydation bereits teilweise in der Pflanze vor sich geht.

S. Tabelle Phellandral S. 274.

---

287. Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem Lemongrasöl.

Vorkommen, Isolierung usw. DOEBNER (B. **31** [1898], 1891) hatte bereits vermutet, daß im Lemongrasöl (*Andropogon citratus* D. C.) geringe Mengen eines dem Citral isomeren Aldehyds vorkommen. SCH. u. Co. (SCH. **1905**, II, 42) konnten bei Verarbeitung von 2000 kg Lemongrasöl auf Citral aus den Anteilen, die aus der Bisulfitverbindung regeneriert waren und zwischen Methylheptenon und Citral siedeten (ca. 400 g), durch fraktionierte Destillation unter 6 mm zwischen 70 und 80° ein Öl erhalten, das frei von Methylheptenon und Citral war, jedoch nicht einheitlich zu sein schien. Zur weiteren Trennung wurde mit 3 Tl. 40%iger Natriumbisulfitlauge geschüttelt, wobei niedriger siedende Anteile in Lösung gingen; aus letzteren wurden mittels Soda unter 7 mm Druck bei 72—76° siedende Anteile erhalten, aus denen durch weitere fraktionierte Destillation eine konstant unter 6 mm Druck bei 68° siedende Fraktion gewonnen wurde.

Physik. Eig.: $Sdp._6 = 68°$, $d_{15} = 0,9081$, $n_{D_{20}} = 1,45641$, $\alpha_D = +0° 50'$.

Chem. Eig.: Durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd wurde eine flüssige Säure $C_{10}H_{16}O_2$ gewonnen, $Sdp._9 = 130°$, deren Silbersalz in Wasser schwer löslich war und sich aus Alkohol umkristallisieren ließ. — Das Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ schmolz bei 188—189°.

Charakteristisch für diesen Aldehyd sind die für einen cyklischen Aldehyd auffallenden physikalischen Konstanten; ein aliphatischer Aldehyd, der der Bruttoformel nach zwei doppelte Bindungen enthalten sollte und dem Citral isomer wäre, müßte einen anderen Brechungsexponenten und

eine andere Molekularrefraktion besitzen. Aus obigen Daten berechne ich M. R. = 45,40, während sich für einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ |‾ = 47,64 berechnet. Aber für diesen Aldehyd eine monocyklisch ungesättigte Struktur anzunehmen, ist ebenfalls nicht gut angängig, natürlich immer vorausgesetzt, daß die physikalischen Daten einer einheitlichen Substanz angehören; die bisher bekannten monocyklisch ungesättigten Aldehyde besitzen ein weit höheres Volumgewicht, auch M. R. berechnet sich für $C_{10}H_{16}O$ |‾ zu 45,94, so daß demnach ca. 0,5 zu wenig gefunden würde, während sonst bei Aldehyden gewöhnlich noch ein Inkrement beobachtet wird. Demnach bliebe nur übrig, für diesen Aldehyd eine bicyklische Konstitution anzunehmen; die physikalischen Daten deuten auf die Tanaceton- oder eine ähnlich konstituierte bicyklische Reihe hin; jedoch läßt sich auf die bisherigen Mitteilungen hin allein kein abschließendes Urteil fällen, weitere Versuche müssen darüber entscheiden.

---

288. Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem Gingergrasöl.

Vorkommen, Isolierung usw. Aus dem Gingergrasöl (*Andropogon* Spec.) konnten Sch. u. Co. (Sch. **1904**, II, 43) mittels Bisulfit einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ abscheiden, indem sie die oberhalb des Siedepunkts der Terpene übergehenden Anteile, und zwar die unter 6 mm Druck von 80—90° siedenden Fraktionen, mit Bisulfitlauge schüttelten.

Physik. Eig.: Sdp.$_5$ = 76—78°, Sdp.$_{754}$ = 221—224°, d_{15} = 0,9351, $\alpha_D = \pm 0$, $n_{D_{20}}$ = 1,47348; sein Geruch erinnert an den des Önantaldehyds und an den des Citronellals.

Chem. Eig. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig läßt sich aus diesem Aldehyd, dessen Menge im Gingergrasöl nicht über 0,2% betragen dürfte, in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ überführen: Sdp.$_4$ = 89—91°, Sdp.$_{755}$ = 236—238°, d_{15} = 0,9419, $\alpha_D = \pm 0$, $n_{D_{22}}$ = 1,48652; dieser liefert ein Phenylurethan $C_{17}H_{23}O_2N$ vom Smp. 100—101° und ist gegen starke Ameisensäure bei höherer Temperatur sehr beständig.

An der Luft geht der Aldehyd durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ über, Smp. 106—107°, Sdp.$_4$ = 133—135°, und diese Säure ist identisch mit der früher von Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 74) aus den Verseifungslaugen des Gingergrasöls gewonnenen Säure; sie addiert 2 Atome Brom, wobei sich die zweifach gebromte Säure $C_{10}H_{16}Br_2O_2$ bildet, Smp. 116—117°. — Durch Oxydation des Aldehyds mit 3%iger Kaliumpermanganatlösung wurde ein gelber Sirup erhalten, in dem sich winzige bisher nicht untersuchte Kristalle abschieden.

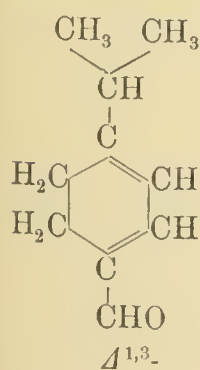
Der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ liefert ferner ein Semicarbazon vom Smp. 169—170°, ein Semioxamazon vom Smp. 244—245°, ein Phenylhydrazon vom Smp. 63°, eine β-Naphtocinchoninsäure vom Smp. 261° und ein Oxim vom Smp. 115—116°.

Wir sehen also, daß hinreichend Verbindungen zur **Identifizierung** dieses Aldehyds vorhanden sind. — Zur **Konstitution** ist zu bemerken, daß sich die Bruttoformel des Aldehyds zweifellos aus seinen vielen Derivaten ableiten läßt; die Aldehydnatur ist aus der Bildung der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ zu folgern, die durch Oxydation der Verbindung $C_{10}H_{16}O$ an der Luft, sowie auch mit Silberoxyd entsteht. Zur weiteren Aufklärung der Konstitution kann man die physikalischen Konstanten heranziehen, sobald einigermaßen reine Verbindungen vorliegen; M. R. des Aldehyds berechnet sich aus oben angegebenen Daten zu 45,6, während ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ ohne Doppelbindung 44,3, dagegen $C_{10}H_{16}O|^{=}$ 46,0 erfordert. Hieraus ergibt sich kein klares Resultat, wenn auch die M. R. mehr für einen monocyklischen Aldehyd mit einer doppelten Bindung als für ein bicyklisches gesättigtes Molekül spricht. Neue Versuche müssen weitere Fingerzeige für die nähere Konstitution dieses Aldehyds liefern, den man ebenfalls erst in den letzten Jahren aufgefunden hat. Die Molekularrefraktion des durch Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig aus dem Aldehyd gewonnenen Alkohols $C_{10}H_{18}O$ (vgl. diesen Bd. III, S. 151) deutet ebenfalls mehr auf ein monocyklisches, einfach ungesättigtes Molekül hin, wonach in dem Aldehyd ein Menthenal (7) mit der doppelten Bindung in der Isopropylgruppe vorliegen könnte.

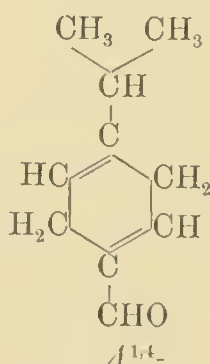
---

3. Hydriert-cyklische Aldehyde der Formel $C_nH_{2n-6}O$.

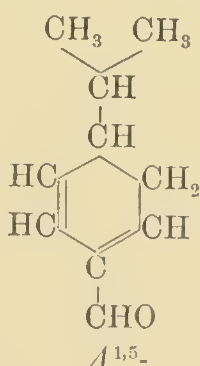
Die hierher gehörigen Aldehyde können entweder bicyklischer oder monocyklischer Natur sein; im ersten Falle liegen einfach ungesättigte Verbindungen, im zweiten doppelt ungesättigte vor. Aldehyde der ersten Art sind bisher nicht aufgefunden oder dargestellt worden. Aldehyde der zweiten Art können die Aldehydgruppe, wenn wir wiederum nur hydrierte p-Menthanabkömmlinge berücksichtigen, entweder in Stellung 7 oder in der Isopropylgruppe in Stellung 9 bzw. 10 haben; aber auch Aldehyde dieser letzten Gruppe sind nicht bekannt, so daß nur p-Menthadiënale (7) übrig bleiben. Befinden sich die beiden doppelten Bindungen im Kern, so können wir es mit folgenden wahren Dihydrocuminaldehyden zu tun haben, wenn wir Moleküle mit zwei benachbarten doppelten Bindungen ausschalten:



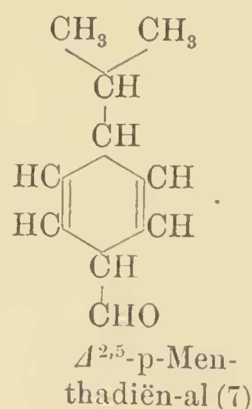
$\Delta^{1,3}$-



$\Delta^{1,4}$-



$\Delta^{1,5}$-



$\Delta^{2,5}$-p-Menthadiën-al (7)

Die Möglichkeiten, in denen sich eine doppelte Bindung im Kern, die andere in der Seitenkette befindet, lassen sich ebenfalls leicht konstruieren, theoretisch sind fünf Menthadiën-ale (7) dieser Art möglich. Es lassen sich diese Aldehyde aus den zugehörigen primären Dihydrocuminalkoholen $C_{10}H_{16}O$ durch Oxydation mit Chromsäure gewinnen, wobei man jedoch im Auge behalten muß, daß Verschiebungen der doppelten Bindungen eintreten können, und daß ferner die Oxydation leicht zum Cuminaldehyd führt.

Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ aus dem Gingerol (Dihydrocuminaldehyd ?).

Im Gingergrasöl wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 52; **1904**, II, 41; **1905**, I, 34; J. pr. II, **71** [1905], 459) das Gingerol $C_{10}H_{16}O$ (vgl. dieses) aufgefunden: dieser Alkohol ist zweifellos ein primärer Alkohol, da er durch Oxydation mit Chromsäure in einen Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ übergeht. Ob in ihm jedoch wirklich ein wahrer Dihydrocuminalkohol vorliegt oder ein in der Seitenkette ungesättigter, muß dahingestellt bleiben (vgl. Gingerol). Der durch Oxydation des Gingerols gewonnene Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ hat folgende Eigenschaften: Sdp.$_{755}$ = 235°, Sdp.$_4$ = 85°, d_{15} = 0,9698, α_D = —37° 54′, $n_{D_{20}}$ = 1,50702; sein Semioxamazon schmilzt bei 238°. Durch Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd entsteht eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Smp. 130—131°.

II. Hydriert-cyklische Aldehyde mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen.

Ähnlich wie bei den Kohlenwasserstoffen solche mit 10 Kohlenstoffatomen (Terpene) oder mit 15 Kohlenstoffatomen (Sesquiterpene) besonders häufig als Bestandteile ätherischer Öle angetroffen wurden, ebenso Alkohole (Terpen- und Sesquiterpenalkohole), so konnten bisher besonders auch Aldehyde mit 10 Kohlenstoffatomen als hervorragendste Vertreter dieser Körperklasse in ätherischen Ölen Erörterung finden; von Aldehyden mit höherem Kohlenstoffgehalt ist bisher nur einer im Sandelholzöl konstatiert worden, dem nach den bisherigen Untersuchungen die Formel $C_{15}H_{24}O$ zukommt (vgl. Santalole).

Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ des Sandelholzöls.

Vorkommen, Isolierung usw. Chapoteaut (Bl. II, **37** [1882], 303), sowie Chapman und Burgess (Chem. N. **74** [1896], 95), sehen in dem Hauptbestandteil des Sandelholzöls einen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$. Sch. u. Co. (Sch. **1899**, I, 43), Guerbet (C. r. **130**, 1324; Bl. III, **23**, 540 und 542) und v. Soden (Ar. **238** [1900], 353) sind dagegen der Ansicht, daß der

Hauptbestandteil des Sandelholzöls alkoholischer Natur ist, dem entweder die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ zukommt. Guerbet (a. a. O.) weist im Sandelholzöl die Gegenwart geringer Mengen eines Aldehyds nach, dem er die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ gibt und den er Santalal nennt er gibt für ihn jedoch keine physikalischen Konstanten an. Durch Behandlung mit Semicarbazid gewinnt er daraus das Santalalsemicarbazon, kleine Nadeln, Smp. 212°. Durch Zerlegung, nach seinen Angaben am besten mit konz. Salzsäure bei 50°, erhält man den Aldehyd: $Sdp._{40}$ = 180°. Es ist nichts darüber bekannt, welche Konstitution diesem Aldehyd zukommt, auch nicht, in welcher Beziehung er zu den Santalolen bzw. der Santalalsäure steht. — Dieses Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ des Sandelholzöls wurde in anderem Zusammenhange bereits S. 251 als Santalal beschrieben.

C. Hydriert-cyklische Ketone (Monoketone).

Während die Anzahl der hydriert-cyklischen Aldehyde nur gering und ihr Vorkommen in den ätherischen Ölen nur vereinzelt ist, werden die hydriert-cyklischen Ketone in größerer Anzahl sowohl dargestellt, als auch als Bestandteile ätherischer Öle aufgefunden. Ja man kann sagen, daß diese Ketone im Gegensatz zu den aliphatischen zu denjenigen Bestandteilen ätherischer Öle gehören, welche sich am häufigsten finden, auch prozentualiter vielfach in den einzelnen ätherischen Ölen überwiegen. Die Stammpflanzen, welche derartige ätherische Öle liefern, gehören nicht bestimmten einzelnen Familien an, sondern sind über das ganze Pflanzenreich verbreitet. Zur Isolierung der Ketone aus den von den Pflanzen gelieferten Ölen wendet man wiederum zunächst die fraktionierte Destillation an, alsdann können wir die Phenylhydrazone, Oxime oder aber besonders vorteilhaft die Semicarbazone anwenden; aus diesen in den meisten Fällen kristallisierten Verbindungen lassen sich die Ketone durch Säuren regenerieren, jedoch muß man hierbei darauf achten, daß durch die Säuren keine Invertierungen stattfinden. Um diese zu vermeiden, verwendet man schwächere Säuren oder ihre Anhydride, z. B. Phtalsäureanhydrid, und unterwirft die Semicarbazone hiermit der Wasserdampfdestillation, wobei die Ketone übergehen. Es lassen sich jedoch auch in einigen Fällen mit Erfolg Bisulfite wie bei den einzelnen Aldehyden bzw. Methylketonen verwenden, da sich herausgestellt hat, daß gewisse Ringketone mit Bisulfit Doppelverbindungen gaben, wie z. B. Tanaceton. Am besten erhält man diese kristallisierten Doppelverbindungen, wenn man dem Gemisch des Ketons mit der Bisulfitlösung etwas Alkohol (vgl. Tanaceton) zusetzt.

Die **physik. Eig.** der hydriert-cyklischen Ketone sind ähnlich jenen der Alkohole; der Schmelzpunkt pflegt niedriger zu liegen als jener der zugehörigen sekundären Alkohole, jedoch existieren hiervon natürlich auch Ausnahmen. Der Siedepunkt der Ketone liegt um ca. 8° niedriger als

jener der Alkohole; man beachte jedoch hierbei, daß stereoisomere Alkohole existieren können, deren Siedepunkte etwas verschieden sind, wenn z. B. der Ring noch andere Substituenten enthält oder wenn bicyklische Systeme vorliegen. Das Volumgewicht der ungesättigten Ketone ist höher als jenes der zugehörigen gesättigten, ebenso der Brechungsexponent; desgleichen liegt der Siedepunkt höher. Steht der Ketogruppe eine doppelte Bindung benachbart, wie im Carvon, Carvotanaceton, Carvenon, Menthenon, Isothujon usw., so liegt der Siedepunkt beträchtlich höher, als jener der gesättigten Verbindungen, auch der Brechungsexponent zeigt Abweichungen und somit auch die Molekularrefraktion (vgl. die einzelnen Ketone). Man hat vielfach angenommen, daß die Ketoform der Ketone in die Enolform übergeht, und daß letztere auch als Ketoverbindung reagiert. Jedoch liegt hierzu kein zwingender Grund vor, wenn auch immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß eine teilweise Enolisierung statthat, bzw. daß z. B. während des Siedens eine solche eintritt und beim Verdichten der Flüssigkeit die Ketoform sich zurückbildet.

Die hydriert-cyklischen Ketone treten gewöhnlich in optisch aktiven Formen auf, sobald sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und aus ätherischen Ölen gewonnen werden; jedoch dürften auch Fälle vorkommen, wo die Razemisierung bereits in der Pflanze stattgefunden hat.

In chemischer Beziehung gehören die hydriert-cyklischen Ketone zu den reaktionsfähigsten Verbindungen, die wir besitzen. Als Ketone lassen sie sich reduzieren und geben hierbei zum Teil Pinakone. Durch wasseranlagernde Mittel kann der Ring gesprengt werden, wie z. B. beim Kampfer, aus dem dabei die Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht. Durch Oxydation entsteht aus Ketonen ein Diketon, eine Keto- oder Dikarbonsäure, je nachdem der Ketogruppe ein Kohlenstoffatom im Ringe benachbart steht, das kein, ein oder zwei Wasserstoffatome trägt; gewöhnlich handelt es sich nur um letztere beiden Fälle: so entsteht aus dem Tanaceton durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die α-Tanacetonketosäure, aus dem Kampfer die Kampfersäure. Die Ketone reagieren mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw., wie bereits erwähnt; aus den Ketoximen regenerieren Säuren die Ketone, oder aber es treten, so z. B. bei den bicyklischen Ketoximen, Nebenreaktionen auf, indem sich der Ring an dem Kohlenstoffatom, welches die Isonitrosogruppe trägt, spaltet und ein ungesättigtes monocyklisches Nitril entsteht (vgl. Kampfer-, Fenchonoxim usw.). Auch die Semicarbazone regenerieren nicht immer glatt die Ketone, sondern es entstehen manchmal Alkohole, aus denen durch Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe gebildet werden können (vgl. Sabinenketon).

Auf künstlichem Wege sind die hydriert-cyklischen Ketone ebenfalls häufig gewonnen worden, indem man z. B. die zugehörigen sekundären Alkohole oxydiert hat; so z. B. kann man Menthol in Menthon, Borneol in Kampfer usw. überführen. Ferner lassen sich hierher gehörige Ketone gewinnen, wenn man die Kalksalze zweibasischer Säuren destilliert: so liefert die Homokampfersäure Kampfer. Auch aus Kohlenwasserstoffen, welche Bisnitrosochloride liefern, lassen sich durch Salzsäureabspaltung

aus den Nitrosochloriden Ketoxime darstellen, die ihrerseits Ketone liefern; so geht Limonen durch das Bisnitrosochlorid in Carvoxim, alsdann in Carvon über, das Menthen durch das Bisnitrosochlorid hindurch schließlich in Menthenon usw. Auch aus α-Glykolen läßt sich ein Keton unter Umständen darstellen: so geht das Menthenglykol unter Wasserabspaltung in Menthon über; hierher gehört auch das Terpineolglycerin, welches unter Wasserabspaltung Carvenon liefert. Charakteristisch für diese Ketone, welche eine doppelte Bindung neben der Ketogruppe haben, ist die Anlagerung eines Moleküls Hydroxylamin an die doppelte Bindung, alsdann reagiert gleichzeitig die Ketogruppe, so daß unter Umständen dreierlei Derivate aus diesen Ketonen entstehen können: 1. das wahre ungesättigte Ketoxim (selten), 2. ein Ketooxamin (z. B. Pulegonhydroxylamin), 3. die sogenannten Dioxime, welche aber Hydroxylaminoxime sind (Carvenondioxim). Näheres über diese Verbindungen vgl. bei den einzelnen Ketonen. Auch mit Schwefelwasserstoff reagieren einzelne Ketone, die eine doppelte Bindung benachbart der Carbonylgruppe enthalten. Bei einzelnen hydriertcyklischen Ketonen ist eine Totalsynthese gelungen, vgl. z. B. Kampfer; aber auch Carvon, Carvotanaceton, Menthon usw. lassen sich aus den Elementen aufbauen.

Die hydriert-cyklischen Ketone zeichnen sich durch schön kristallisierte Verbindungen aus, so daß sie leicht charakterisiert werden können. Die Konstitution der Ketone ist fast ausnahmslos erschlossen worden; besonders sind es Oxydationsergebnisse mit Kaliumpermanganat gewesen, wobei Säuren erhalten wurden, deren Konstitution bekannt war oder doch bald erkannt wurde, welche Licht über die Ketone verbreitet haben. In den einzelnen Fällen wird auf diese Verhältnisse näher eingegangen werden.

Unter den hydriert-cyklischen Ketonen können wir solche unterscheiden, welche Ringketone sind, d. h. welche die CO-Gruppe im Kern haben und Ketone, welche zwar cyklisch-hydriert sind, aber in denen sich die Ketogruppe in der Seitenkette befindet. In letzterem Falle können wir es natürlich mit den verschiedensten Ketonen zu tun haben, so z. B. mit Methyl- oder Äthylketonen, in denen die Ketogruppe direkt am Kern oder weiter entfernt stehen kann; sie können gesättigter oder ungesättigter Natur sein. Jedoch treten die ketonartigen Bestandteile ätherischer Öle, welche keine Ringketone sind, ebenso wie die künstich dargestellten derartigen Verbindungen stark zurück, indem bisher nur das Iron aufgefunden und besonders das Jonon künstlich dargestellt wurde. Jedoch sind auch z. B. hydrierte Acetophenone, ferner z. B. aus dem Terpineol vom Smp. 32° hydriertes Tolylketon usw. gewonnen worden. Diese Ketone sind bei ihren Ausgangsmolekülen ausführlich abgehandelt worden.

Geschichtlich gehören die Ketone zu denjenigen Bestandteilen der ätherischen Öle, welche am längsten bekannt sind, sobald es sich um Bestandteile handelt, die sich als feste Verbindungen aus den ätherischen Ölen ausscheiden; es braucht in dieser Beziehung nur an den Kampfer erinnert zu werden. Sobald jedoch das Keton flüssig ist, war man allein

auf die fraktionierte Destillation angewiesen, da ein ätherisches Öl niemals nur aus einem Keton besteht. So wurde zuerst das Carvon von Völckel durch fraktionierte Destillation gewonnen und damit auf einen besonderen sauerstoffhaltigen Bestandteil im Kümmelöl hingewiesen. Erst nachdem man gelernt hatte, Ketone mit Hilfe bestimmter kristallisierter Verbindungen abzuscheiden, war man auch imstande, das Vorkommen hydriert-cyklischer Ketone als Bestandteile ätherischer Öle zu beweisen; z. B. das Carvon konnte man als Schwefelwasserstoffverbindung abscheiden; jedoch war es immerhin nur ein seltener Fall, wenn es gelang, ein derartiges Keton in eine feste Verbindung überzuführen. Aldehyde ließen sich nach Bertagnini durch die kristallisierten Bisulfitverbindungen abscheiden, so daß man Mitte der fünfziger Jahre die in den ätherischen Ölen vorkommenden Aldehyde, wie Benz- und Cuminaldehyd, gut abscheiden konnte. Auch für Methylketone erwiesen sich die Bisulfite als gute Reagentien und Abtrennungsmittel, so daß das Methylnonylketon des Rautenöls auf diese Weise isoliert werden konnte. Daß auch cyklische Ketone mit Bisulfiten reagieren, fand zwar Bruylants (B. **11**, 449) bereits für das Tanaceton, er sprach jedoch dieses Keton als Aldehyd an, so daß die Verbindungsfähigkeit gewisser cyklischer Ketone mit Bisulfiten erst in den neunziger Jahren zur Isolierung ausgenutzt wurde. Aber erst mit der Entdeckung des Hydroxylamins bzw. mit der Erkenntnis, daß alle Ketone mit diesem Reagens in Wechselwirkung treten, bricht auch für die Geschichte der Ketone in den ätherischen Ölen eine neue Zeit in bezug auf ihre Abtrennung an, insofern als man einige von ihnen durch die Ketoxime hindurch isolieren lernte; so wurde auch das Iron als riechendes Prinzip aus dem Veilchenwurzelöl durch das Oxim isoliert. Aber man erkannte bald, daß aus gewissen Ketoximen die Ketone nicht zu regenerieren waren. Diesem Übelstande wurde abgeholfen, als man in den neunziger Jahren fand, daß das Semicarbazid im allgemeinen noch unlöslichere Verbindungen mit den Ketonen liefert als die Bisulfite usw., und daß aus diesen Semicarbazonen die Ketone in den allermeisten Fällen zu regenerieren sind.

Aus diesen Mitteilungen ergibt sich, daß viele Ketone als Bestandteile ätherischer Öle erst in den letzten beiden Perioden, also seit dem Jahre 1872, aufgefunden, bzw. als Ketone erkannt worden sind. Hand in Hand mit dem Auffinden bzw. mit der Darstellung der Ketone geht auch die Feststellung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Das Studium der Ketone bzw. die Erkenntnis der chemischen Konstitution der Körperklasse der Ketone, namentlich als Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole, datiert aus den fünfziger bis sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts. Besonders Kolbe, Frankland, Butlerow usw. stellten die Beziehung zwischen den Aldehyden und Ketonen einerseits und den primären und sekundären Alkoholen anderseits fest. Wenn nun auch Ende der sechziger Jahre zweifellos die Konstitution aliphatischer Ketone erschlossen war, so kannte man doch noch nicht cyklische Ketone. Die Erkenntnis, daß derartige Verbindungen überhaupt existieren, dürfte sich am Ende der sechziger bzw. am Anfang der sieb-

ziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts durchgerungen haben. Besonders konnte man natürlich die Eigenschaften einer derartigen Verbindung am Kampfer studieren, den man zuerst mit GERHARDT und BERTHELOT für einen Aldehyd hielt; aber bereits Anfang der sechziger Jahre kamen Zweifel an der Aldehydnatur des Kampfers auf und z. B. WEYL (B. **1**, 95) spricht ihn als Keton an, so daß man wohl in dieser Zeit schon mit der Existenz cyklischer Ketone rechnete, nachdem Mitte der sechziger Jahre KEKULÉ seine Benzoltheorie aufgestellt hatte, also die Existenz cyklischer Verbindungen annahm. Zu Beginn der siebziger Jahre spricht alsdann KACHLER (A. **164**, 92) vom Kampfer als von einem cyklischen Keton, und KEKULÉ im Jahre 1873 (B. **6**, 933) ev. vom cyklischen Carvon

Die Konstitutionsaufklärung und der strikte Beweis, daß derartige cyklische Ketone existieren, gelang aber erst, als der Kampfer als bicyklische Verbindung 1883 erkannt wurde; da er oxydiert die zweibasische Kampfersäure liefert, so kann seine Ketogruppe nur in einem Ringe stehen. Jedoch erst Anfang der neunziger Jahre gelang es, das erste cyklische Keton, überhaupt kann man sagen die erste hydriert-cyklische Verbindung aufzuklären, als SEMMLER (B. **25**, 3515) im Jahre 1892 die Konstitution des Pulegons und damit auch diejenige des Menthons, Menthols usw. bewies.

In der letzten Periode konnte auch konstatiert werden, daß die hydriert-cyklischen Ketone sich vom p-Menthan ableiten oder doch solche Verbindungen sind, die sich in Derivate dieses Kohlenwasserstoffs überführen lassen. Nur ein einziges Molekül mit seinen Derivaten macht, wie wir sehen werden, hiervon scheinbar eine Ausnahme, das ist das Fenchon, welches zur m-Cymolreihe gehört, aber auch zur p-Cymolreihe, indem es durch Wasserabspaltung einerseits in m-Cymol übergeht, anderseits durch die Fenchylhalogenide hindurch z. B. in das Limonendibromhydrat, also in einen p-Cymolabkömmling übergeführt werden kann. Dieses Fenchon ist hinwiederum aus bicyklischen Verbindungen zu erhalten, welche zur p-Cymolreihe in naher Beziehung stehen, wie z. B. vom Pinen aus.

Alle diese Versuche gehören ebenfalls zeitlich der letzten Periode an, so daß auch die Chemie der hydriert-cyklischen Ketone im wesentlichen erst in den letzten Perioden gefördert worden ist.

Die Anwendung der Ketone ist zum Teil eine sehr ausgedehnte; es sei daran erinnert, daß der Kampfer in der Technik zu tausenden von Zentnern gebraucht wird; aber auch medizinisch sind diese Ketone zum Teil von hervorragender Bedeutung, wie ebenfalls das Beispiel des Kampfers zeigt; zwecks Hervorbringung gewisser Arten von Aroma und Geschmack ist ihre Anwendung ebenfalls eine ganz ausgedehnte; so wird in der Likörfabrikation z. B. das Carvon in sehr großen Mengen verbraucht. Aber auch in der Parfümerie verwendet man Glieder dieser Reihe, die zu den wichtigsten und den am schönsten riechenden Verbindungen gehören: das Iron und das synthetisch aufgebaute Jonon dienen zur Hervorbringung der Veilchengerüche und zur Nachahmung anderer natürlicher Wohlgerüche von Pflanzenteilen.

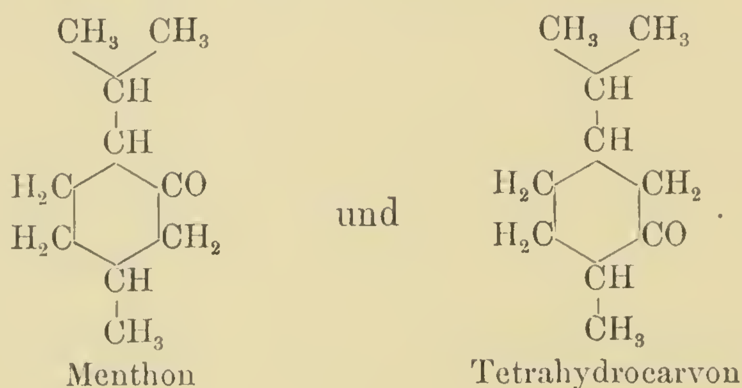
Zur Einteilung der hydriert-cyklischen Ketone ist zu bemerken,

daß wir die Ketone nach denselben Grundsätzen wie bei den Kohlenwasserstoffen, also nach der Anzahl der Kohlenstoffatome, in erster Linie anordnen.

Über die Entstehung der Ketone in der Pflanze in physiologischem Sinne sind in letzter Zeit sehr interessante Versuche angestellt worden, wie bei den einzelnen Ketonen gezeigt werden wird; so sind besonders derartige Versuche im Laboratorium der Herren ROURE-BERTRAND, FILS in Grasse ausgeführt worden (vgl. deren Semestralberichte).

I. Hydriert-cyklische Ketone mit 10 Kohlenstoffatomen.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die hier in Frage kommenden Ketone mit 10 Kohlenstoffatomen in nahe Beziehung zum p-Menthan bringen. Von einem derartigen Molekül lassen sich nur zwei Monoketone ableiten, sobald die Moleküle ganz gesättigt auftreten:

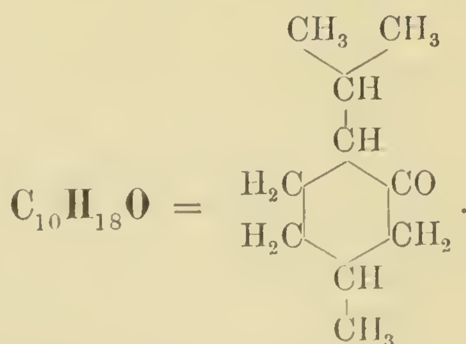


Beide Ketone sind bekannt, jedoch ist bisher nur das erstere in der Natur aufgefunden worden. Treten jedoch doppelte Bindungen im Molekül auf, so vermehrt sich, wie wir sehen werden, die Anzahl der möglichen Isomeren.

---

1. Hydriert-cyklische Ketone der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$.

289. a) Menthon (p-Menthanon (3))

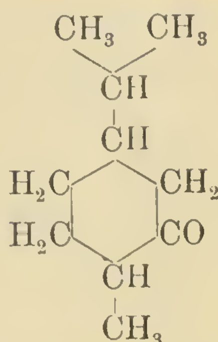
$C_{10}H_{18}O$ =


Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Menthon gehört zu denjenigen Ketonen, welche früher auf künstlichem Wege dargestellt wurden als man ihr Vorkommen in ätherischen Ölen feststellte. Die Ausführung

der Oxydation des Menthols reicht geschichtlich weit zurück. Sobald man erkannt hatte (vgl. Oppenheim, A. **120** [1861], 350), daß das Menthol ein Alkohol ist, neigte man zu der Ansicht, daß dieser Alkohol zum Menthen in ähnlicher Beziehung stehe wie der Äthylalkohol zum Äthylen. Aber auch mit dem Borneol verglich man das Menthol, und schon Oppenheim versuchte die zum Menthol gehörige Verbindung, die dem Kampfer entsprach, darzustellen. Da man glaubte, daß der Kampfer zum Borneol sich wie der Aldehyd zum Alkohol verhalte, so suchte O. den zum Menthol gehörigen Aldehyd zu fassen. Die Oxydation des Borneols zum Kampfer verlief deshalb mit allen Oxydationsmitteln ziemlich glatt, weil der Kampfer selbst ein verhältnismäßig stabiles Produkt ist und durch Oxydationsmittel jeder Art gewissermaßen nur schwer angegriffen wird; hinzukommt, daß der Kampfer wegen seiner großen Kristallisationsfähigkeit leicht als solcher abgeschieden werden kann. Alle diese Momente treffen für das Menthon nicht zu: dieses Keton wird von Oxydationsmitteln leichter angegriffen und ist überdies flüssig. Es unterliegt gar keinem Zweifel, daß alle diejenigen, welche Menthol oxydiert haben, Menthon in Händen gehabt haben.

Aber erst ca. 20 Jahre nach den ersten Versuchen Oppenheims gelang es Moriya im Jahre 1881 (Soc. **1881**, I, 77; B. **14** [1881], Ref. 1110), aus dem Menthol durch Oxydation mit Chromsäure das Keton Menthon herzustellen, und zwar im scheinbar inaktiven Zustande; M. spricht schon die Vermutung aus, daß Menthon wahrscheinlich im Pfefferminzöl vorkomme. An dieser Stelle sei vorausgeschickt, daß, wenn im folgenden von „Menthon“ die Rede ist, hierunter stets nur ein Menthon von der bestimmten Konstitution des p-Menthanons (3) ohne Rücksicht auf die physikalischen Isomerien verstanden wird, auf die weiter unten ausführlich eingegangen werden wird. — Alsdann beschäftigten sich Atkinson und Yoshida (Soc. **1882**, 49; B. **15** [1882], Ref. 944) mit der Oxydation des Menthols zum Menthon mittels Bichromatlösung, sie stellen ein stark rechtsdrehendes Menthon dar und berechnen dessen Molekularrefraktion zu 75,3. Während Moriya das Menthon durch Oxydation von Menthol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure durch zehnstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120°, oder durch Erhitzen von Menthol mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung erhielt, behandelten Atkinson und Yoshida Menthol wiederholt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei 135°, indem sie die Inaktivität des früher dargestellten Menthons durch Beimengung von l-Menthon zum d-Menthon erklärten.

Alsbald wurde von Beckmann (B. **20** [1887], 1508) das Menthonoxim dargestellt und verschiedentlich durch Schwefelsäure und PCl_5 invertiert (vgl. unten Menthonoxim). Vgl. auch Mehrländer (Dissertation 1887, Leipzig). Beckmann (B. **21** [1888], Ref. 321) führte alsbald durch Reduktion das Menthon in Menthol über. Vgl. auch Beckmann (Chem. Ztg. **1887**, 213 und 1265; Pharm. Centralhalle **1887**, 509. — In der nächsten Arbeit (A. **250** [1888], 322) beschäftigt sich Beckmann mit den verschiedenen optisch Isomeren des Menthons. Es wird eine Menthonformel



zugrunde gelegt, welche man am Ende der Periode, 1872—1887, annehmen zu müssen glaubte. Dieselbe Formel befürworten BECKMANN u. PLEISSNER (A. **262** [1891], 1) gelegentlich ihrer Untersuchung des Pulegons.

Im Jahre 1891 stellen alsdann ANDREES und ANDREJEFF (B. **24**, Ref. 560) das Menthon im russischen Pfefferminzöl fest.

Im Jahre 1892 beweist SEMMLER (B. **25**, 3519) die Formel für Pulegon, womit die heute angenommene Formel für Menthon gegeben war.

Durch Darstellung der Menthonsemicarbazone, zuerst von BECKMANN (A. **289** [1896], 366), hatte man neue gut kristallisierte Derivate an der Hand, um des Keton zu identifizieren; jedoch ist es bisher nicht gelungen, eine kristallinische Bisulfitverbindung aus ihm zu erhalten.

Die weiteren Reaktionen und zahlreichen Derivate des Menthons werden unter den chemischen Eigenschaften und unter Zusammenfassung bei der Konstitution bzw. Geschichte des Menthons Erwähnung finden.

In der Natur ist das Menthon bisher nur in der l-Modifikation aufgefunden worden; sein Vorkommen ist kein häufiges und gestaltet sich, die Stammpflanzen nach dem natürlichen Pflanzensystem geordnet, folgendermaßen.

Piperaceae.

EYKMAN (B. **22** [1889], 2736) untersuchte ein Java-Betelöl, welches aus frischen Blättern destilliert war; dieses Öl enthielt mehrere Terpene, jedoch kein Pinen. In den höhersiedenden, sauerstoffhaltigen Anteilen — Sdp. 190—220° — waren Verbindungen vorhanden von ausgesprochenem Menthageruch, die ev. Menthol oder Menthon sein könnten.

Geraniaceae.

Im Réunion-Geraniumöl (*Pelargonium odoratissimum* Willd.) finden sich ca. 27—33% Geranyltiglinat, als Hauptbestandteil Geraniol $C_{10}H_{18}O$, als wesentlicher Bestandteil jedoch ferner Citronellol in freiem und verestertem Zustande, so daß im ganzen ca. 80% Alkohole, die zur Hälfte aus Geraniol und Citronellol bestehen, vorhanden sind; außerdem dürfte der als dritter Alkohol auch Linalool zugegen sein. An der Veresterung Alkohole sind außer Tiglinsäure Essig-, Butter- und Valeriansäure beteiligt. — FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 788) erhielten in geringer Menge aus dem Vorlauf ein pfefferminzartig riechendes Keton, welches nach dem bei 179,5° schmelzenden Semicarbazon zu urteilen als l-Menthon angesprochen wurde. — SCH. u. Co. (SCH. **1904**, I, 50) verwandten zur Charakterisierung der niedrig siedenden Bestandteile des Réunion-Geraniumöls einen

Vorlauf von 30 kg Geraniumöl; es wurde festgestellt, daß der größte Teil aus Menthon bestand, außerdem war aber auch Linalool vorhanden. Es wurde nämlich oximiert, alsdann mit Wasserdampf destilliert, wobei das Oxim meistenteils zurückblieb; es schmolz bei 58—59°. In den abdestillierten Anteilen wurde Linalool durch das Linalylphenylurethan vom Smp. 65—66° nachgewiesen, ferner ein Amylalkohol, Pinen, sowie wenig Phellandren. — Über das Paraffin des Réunion-Geraniumöls vgl. Bd. I, S. 338. — Interessant ist das Vorkommen des Menthons im Réunion-Geraniumöl neben Citronellol, dessen Aldehyd durch Invertierung in Menthon umgewandelt werden kann.

Leguminosae.

Das Cassieblütenöl (*Acacia Farnesiana*) enthält Anteile, welche mit Phtalsäureanhydrid reagieren (Sch. **1904**, I, 21); die nicht in Reaktion tretenden Verbindungen enthalten eine Verbindung mit charakteristischem Menthongeruch. Die qu. Fraktion siedete von 200—205°, $d_{15} = 0{,}9372$, $\alpha_D = -3^0 50'$; es wurde aus ihm ein Semicarbazon vom Smp. 177—178° erhalten, welches beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein Öl von starkem Menthongeruch abspaltete. Jedoch erst weitere Versuche müssen entscheiden, ob hier wirklich Menthon vorliegt.

Rutaceae.

Bialobrzewski und Kondakow (*Barosma* spec.) (Pharm. Zeitschr. für Rußland **35** [1896], 401, 417, 433. 449; J. pr. II, **54** [1896], 433) und ebenso Kondakow und Bachtschiew (J. pr. II, **63**, 49) untersuchten das Buccoblätteröl. Schon vorher hatte sich Flückiger (Pharm. J. Trans. III, **11**, 174, 219; J. **1880**, 1081) mit dem charakteristischen Bestandteil des Öles, dem Diosphenol, beschäftigt (über weitere Literatur vgl. Diosphenol). In einer niedriger siedenden Fraktion des Buccoblätteröls vom Sdp. 206—209°, $\alpha_D = -6^0 12'$, wurde ein Keton $C_{10}H_{18}O$ nachgewiesen, welches ein flüssiges, schwach rechtsdrehendes Oxim, $Sdp._{15} = 134—135°$, gab; wahrscheinlich liegt l-Menthon vor, eine Annahme, wofür auch die flüssige Verbindung $C_{10}H_{17}BrOBr_2$ spricht.

Myrtaceae.

Unter den Eucalyptusölen finden sich solche, welche ausgesprochen pfefferminzartig riechen. Von dem Öl von *Eucalyptus haemastoma* Sm. geben Sch. u. Co. (Sch. **1888**, I, 20) an, daß es das Volumgewicht 0,890, Sdp. 170—250° besitze und im Geruch von allen anderen Eucalyptusölen wesentlich abweiche. „Es enthält Terpen und Cymol, welches mit Bestimmtheit erkannt wurde. Unter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen befindet sich ein pfefferminzartig riechender Körper, vielleicht Menthon, doch waren die zur Verfügung stehenden Mengen des Öles zu klein, um einen sicheren Nachweis desselben zu gestatten". Auch andere Eucalyptusarten, so *E. dives* und *E. radiata* (Sch. **1902**, I, 31) zeigen den charakteristischen Pfefferminzgeruch. „Die Öle, welche ihn [den pfefferminzartig

riechenden Körper] enthalten, zeichnen sich dadurch aus, daß sie gleichzeitig stark phellandrenhaltig sind. SMITH stellte die Verbindung aus dem Öle von *Eucalyptus dives* rein dar und vermutet in ihr ein Keton der Formel $C_{10}H_{18}O$." Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob in diesen Eucalyptusölen wirklich Menthon vorliegt oder andere ähnlich riechende Verbindungen (Piperiton usw.).

Labiatae.

Zuerst wurde das Menthon im russischen Pfefferminzöl (*Mentha piperita*) im Jahre 1890 von ANDREES und ANDREJEFF (Pharm. Ztg. für Rußland **29** [1891], 341: B. **25** [1892], 609) aufgefunden. Vgl. auch BECKETT und WRIGHT (Soc. **29** [1876], 1), sowie BECKMANN (A. **262**, 1). — Aus dem Jahre 1894 (Ar. **232**, 639) stammt eine ausführliche Untersuchung von POWER und KLEBER über das amerikanische Pfefferminzöl, in welchem ebenfalls Menthon nachgewiesen wurde. — Über die Polarisation des Menthons im Pfefferminzöl vgl. A. und A.; wahrscheinlich aber haben wir es in den meisten Fällen des natürlichen Vorkommens des Menthons mit l-Menthon zu tun.

CHARABOT (C. r. **130**, 518; C. **1900**, I, 728) beschäftigt sich mit der Bildung des Menthols, der Mentholester und des Menthons in der Pflanze und kommt zu dem Resultat, daß der im Anfang der Entwicklung der Pflanze vorhandene geringe Gehalt an Menthon mit der Entwicklung zunimmt, während der Mentholgehalt abnimmt, so daß die Bildung der Ester in den grünen Bestandteilen der Pflanze stattfindet, während die Bildung des Menthons in den Blüten eintritt. — In einer zusammenfassenden Arbeit (A. ch. VII, **21**, 207; C. **1900**, II, 1024) kommt CHARABOT auf die Bildung der Terpenverbindungen in den Pflanzen zu sprechen. Durch neues umfangreiches analytisches Material werden die früheren Versuche bestätigt. In bezug auf das Vorkommen des Menthons im Geraniumöl ist CH. der Ansicht, daß das Menthon sich hauptsächlich zu der Zeit der Entwicklung der Pflanze bildet, wenn diese die größte Atmungstätigkeit zeigt; wahrscheinlich bilde sich das Menthon durch Oxydation und Umlagerung des Citronellols in der Pflanze. — Daß diese Verbindungen genetisch eng zusammengehören, geht sowohl aus der Bildung des Menthons aus dem Citronellal (vgl. oben) hervor, als auch aus der Überführung des Menthons in das Menthocitronellal (WALLACH, A. **277**, 154).

Das Poleiöl (*Mentha Pulegium* L.) enthält als Hauptbestandteil Pulegon $C_{10}H_{16}O$ (vgl. dieses). TÉTRY (Bl III, **27** [1902], 186) stellte darin außer dem Pulegon l-Limonen und Dipenten, ferner Menthol fest; schließlich wurde aus den unter 20 mm Druck bei 90—110° siedenden Anteilen nach der Vorschrift von v. BAEYER und HENRICH (B. **28** [1895], 652) Menthon isoliert und durch das bei 184° schmelzende Semicarbazon charakterisiert.

Durch Wasserdampfdestillation der auf den kanarischen Inseln einheimischen Labiate *Bystropogon origanifolius* L'Hérit. wurde ein Öl erhalten (SCH. **1902**, II, 87), das dem Poleiöl im Geruch sehr ähnlich ist: es wurden in ihm Limonen und Pulegon nachgewiesen. „Schließlich gelang es uns,

in einer bei 205—215° siedenden, 4 g [Menge des ursprünglichen Öles 75 g] betragenden Fraktion Menthon durch sein Semicarbazon vom Smp. 180—181° nachzuweisen. In der Hauptsache besteht das Öl aus Pulegon und Menthon; der Gehalt an Limonen ist nur gering."

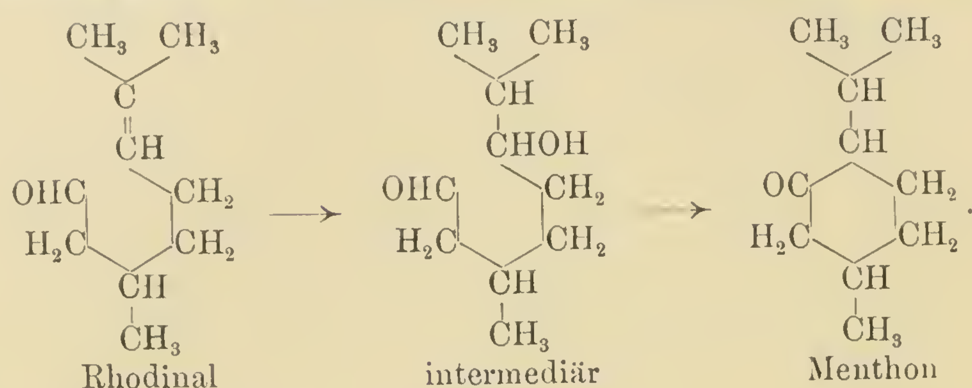
Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 99) berichten über das ätherische Öl von *Hyptis spicata* (Poit.) Briq., eine Pflanze, welche in Florida in großen Massen vorkommt; sie liefert jedoch nur sehr geringe Mengen (etwa 0,005%) eines hellgelben Öles von schwach minzenartigem Geruch: $d_{15} = 0{,}915$, $\alpha_D = -27^\circ 25'$, S. Z. = 2,17, E. Z. = 4,35. „Der Geruch des Öles macht es wahrscheinlich, daß es geringe Mengen von Menthon oder Pulegon enthält."

Im ätherischen Pennyroyal oder amerikanischen Poleiöl (*Hedeoma pulegioides* Persoon.) sind nach Kremers (Proceed. Am. Pharm. Assoc. **35** [1887], 546; Am. Journ. Pharm. **59** [1887], 535; Pharm. Rundschau N. Y. **9** [1891], 130) außer Pulegon noch zwei Ketone vorhanden, welche die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ besitzen, von denen das eine Hedeomol genannt wird, von 168—171° siedet und durch ein bei 141—143° schmelzendes Oxim sich auszeichnet, während das zweite, von 206—209° siedend, ein Oxim vom Smp. 52° liefert und wahrscheinlich mit Menthon identisch ist.

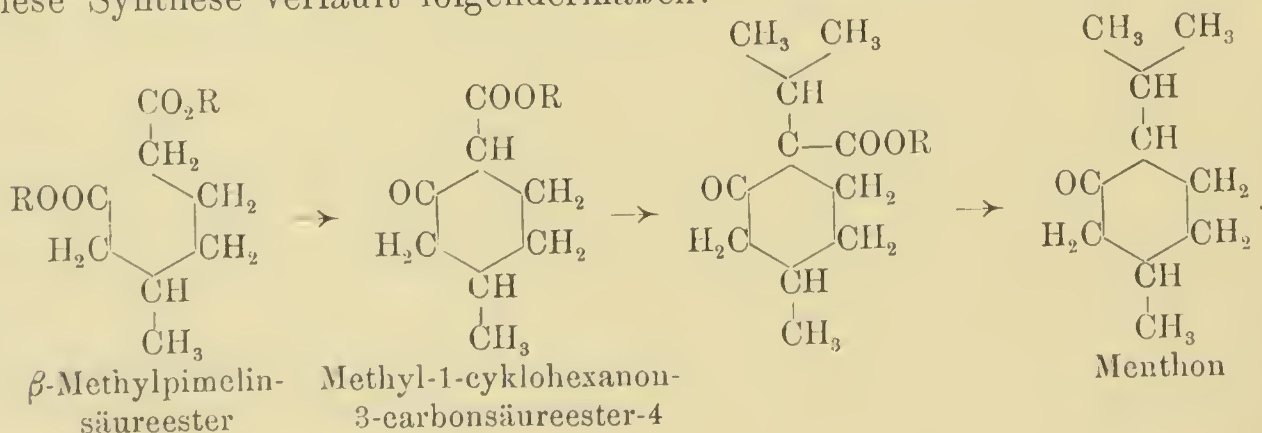
Wie bereits oben erwähnt, läßt sich das Menthon, welches sich hauptsächlich in Labiaten findet, zunächst durch fraktionierte Destillation in den Anteilen vom Sdp. 204—212° anreichern, alsdann durch Hydroxylamin in das Oxim überführen und dieses durch verd. Schwefelsäure in wäßrige Lösung bringen, so daß Beimengungen durch Ausschütteln der schwefelsauren Lösung mit Äther entfernt werden können. Zu beachten ist, daß das Menthon besonders mit Menthol, seinem Reduktionsprodukt, oder mit Pulegon, das als Dehydromenthon aufzufassen ist, oder schließlich mit aliphatischen Verbindungen zusammen vorkommt, und zwar mit dem Citronellol usw., aus denen es durch Invertierung ebenfalls gewonnen werden kann. Aus dem Oxim ist das Menthon zu regenerieren.

Auf synthetischem Wege ist das Menthon verschiedentlich gewonnen worden. 1. Die älteste Darstellungsweise ist jene oben erwähnte durch Oxydation aus dem Menthol; 2. dieses Menthol ist auf die verschiedenste Weise zu gewinnen, wichtig ist seine Bildung durch Reduktion des Pulegons. Jedoch kann nach Beckmann und Pleissner (A. **262** [1891], 21) auch aus dem Pulegonhydrobromid ein Menthon gewonnen werden, und zwar entsteht bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das gewöhnliche l-Menthol. Dieses Menthon wird von Martine (A. ch. VIII, **3** [1904], 49; C. **1904**, II, 1045) P-Menthon genannt. 3. In dem Übergang des l-Rhodinals bzw. des Citronellals (vgl. diese Verbindungen Bd. I) in Menthon, wie er z. B. von Barbier und Bouveault (C. r. **122** [1896], 737) durch Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid und von Bouveault (Bl. III, **23** [1900], 458) bewirkt wurde, haben wir ebenfalls eine Synthese. Genannte Forscher nehmen an, daß das natürlich vorkommende Rhodinal die Konstitution des Citronellals mit der Terpinolen-Doppelbindung habe,

während das Citronellal, wie es besonders synthetisch erhalten werde, die Limonenbindung aufweise. Es vollzieht sich dieser Übergang folgendermaßen:

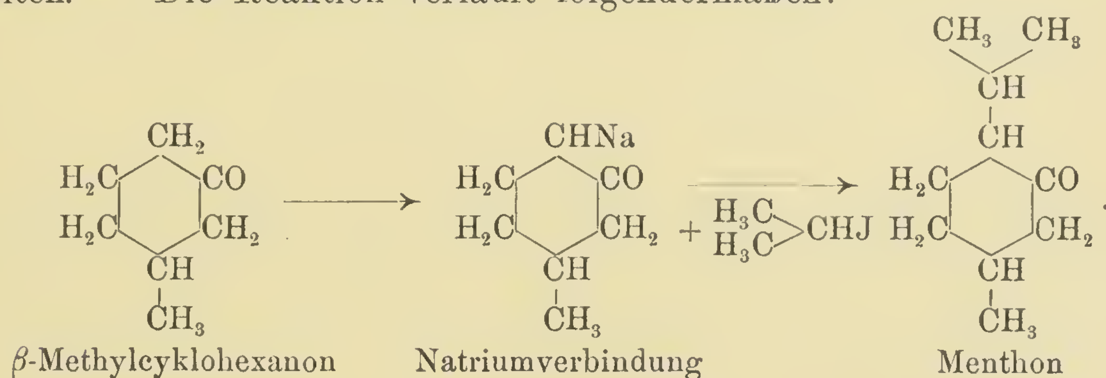


Über die Umwandlung des Rhodinols durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in Rhodinal und Menthon vgl. Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 737). 4. Daß jedoch auch Citronellal mit der Limonen-Doppelbindung sich direkt in Menthon durch Verschiebung der doppelten Bindung umlagern kann, ist ohne weiteres klar, wie Bd. I erörtert wurde. Wir können jedoch auch von dem Citronellal aus, indem wir in ihm die Limonen-Doppelbindung annehmen, auf einem anderen Wege zum Menthon kommen, und zwar liegt in diesem Falle eine Totalsynthese vor. Nach Tiemann können wir aus dem Methylheptenon Geraniumsäure, aus dieser durch Reduktion Citronellsäure gewinnen, welche bei der Destillation ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Calcium Citronellal liefert. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid läßt sich letzteres zum Isopulegol invertieren, dieses hinwiederum kann in Pulegon, dessen Bromwasserstoffverbindung Menthon liefert, umgewandelt werden. 5. Einhorn und Klages (B. **34** [1901], 3793) führen den β-Methylpimelinsäureester mittels Natriumäthylats in Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4 über; in diesen Ester wurde die Isopropylgruppe, und zwar mittels Isopropyljodid und Natriumäthylat, eingeführt. Durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung entsteht schließlich inaktives Menthon, dessen Oxim bei 78—80° schmilzt. Diese Synthese verläuft folgendermaßen:

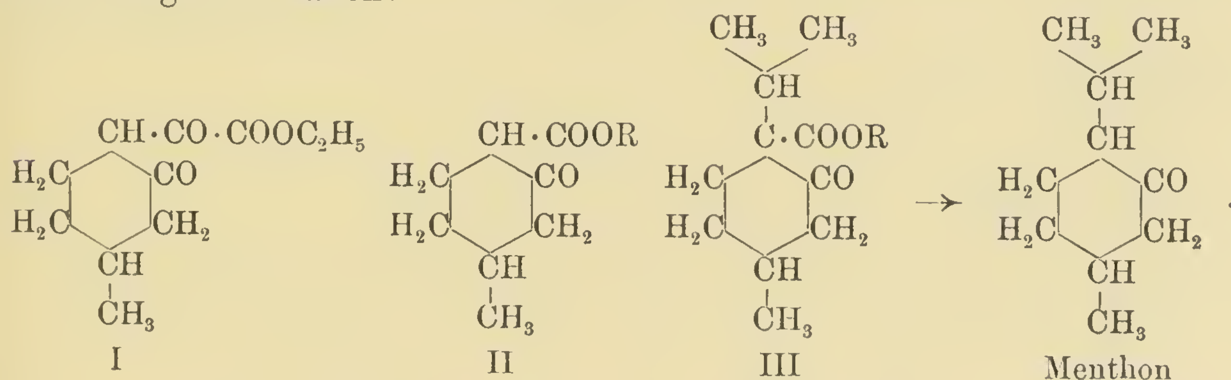


6. Auch vom Menthen aus gelangt man zum Menthon, indem man nach Urban und Kremers (Am. Chem. Journ. **16**, [1894], 395) das Menthen-Bisnitrosochlorid gewinnt, aus diesem Salzsäure abspaltet, das Oxim zersetzt und durch Reduktion das Nitrosomenthenon schließlich in Menthon überführt; dieses Menthon ist ebenfalls inaktiv. 7. Haller und Martine

(C. r. **140** [1905], 127, 130) übertragen die von CLAISEN (B. **38** [1905], 693) und HALLER (C. r. **138** [1904], 1139) angewandte Methode der Einwirkung von Natriumamid auf in Äther gelöste Ketone auch auf β-Methylcyklohexanon, indem sie hierbei zunächst die Natriumverbindung des aktiven Methyl-1-cyklohexanons-3 gewinnen. Läßt man nunmehr Isopropyljodid auf die Natriumverbindung einwirken, so entsteht aktives Menthon, dessen Oxim bei 59—60° schmilzt und dessen Semicarbazon den Smp. 183—184° zeigt; durch Reduktion wird daraus aktives Menthol vom Smp. 42—43° erhalten. — Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

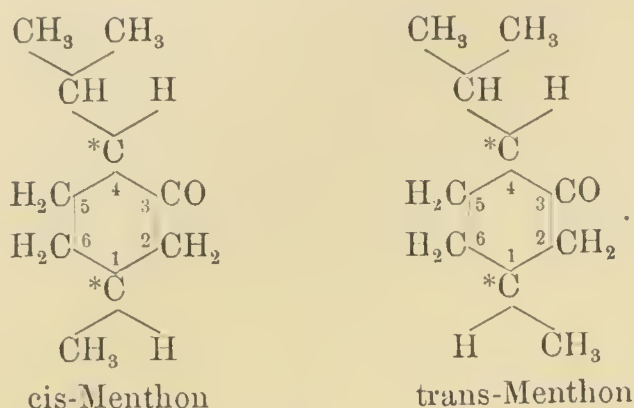


8. KÖTZ und HESSE (A. **342**, 306) stellen den Methyl-1-hexanon-3-oxalsäureester-4 (I) dar. Durch Erhitzen geht er in den Methyl-1-hexanon-3-carbonester-4 (II) über. Aus letzterem läßt sich durch Alkylierung mittels Natriumäthylat und Isopropyljodid der Methyl-1-hexanon-3-isopropyl-4-carbonester (III) gewinnen, welcher beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verseift wird, dagegen beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Verseifung und CO_2-Abspaltung Menthon bildet, das schwach rechtsdrehend ist und dessen Semicarbazon bei 184—185° schmilzt. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



Sei es, daß wir aus ätherischen Ölen Menthon abscheiden oder es auf synthetischem Wege herstellen, in allen Fällen erhalten wir ein und dasselbe chemisch identische Menthon. Dieses Menthon jedoch kann in verschiedenen optischen Isomeren auftreten. Es hat sich herausgestellt, daß das optische Drehungsvermögen des Menthons sehr veränderlich ist. Es ist konstatiert worden, daß die Linksdrehung bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien abnimmt und allmählich in Rechtsdrehung übergeht und umgekehrt. BECKMANN (A. **250**, 322) beschäftigte sich zuerst mit den Umwandlungen der einzelnen Menthone. Zum Verständnis der verschiedenen Umlagerungen sei vorausgeschickt, daß sich im Menthon

zwei asymmetrische Kohlenstoffatome befinden, so daß demnach von Hause aus vier optisch aktive Menthone existieren können.



Kohlenstoffatom 1 und Kohlenstoffatom 4 sind asymmetrisch. Nehmen wir nun an, zunächst unbekümmert darum, ob eine cis- oder trans-Modifikation vorliegt, daß Kohlenstoffatom 1 rechtsdreht und ebenso Kohlenstoffatom 4, so haben wir als

1. Modifikation C_1(d) und C_4(d), jedenfalls eine rechtsdrehende Modifikation, welcher entspricht als

2. Modifikation C_1(l) und C_4(l), demnach der optische Antipode zu 1. Nehmen wir an, daß C_1 rechts dreht, C_4 dagegen links, so wird eine rechts- oder linksdrehende Modifikation resultieren, je nachdem C_1 stärker oder schwächer als C_4 dreht; in der Tat werden wir später sehen, daß C_4 stärker als C_1 dreht; wir haben demnach

3. Modifikation C_1(d) und C_4(l), Links- oder Rechtsmodifikation und

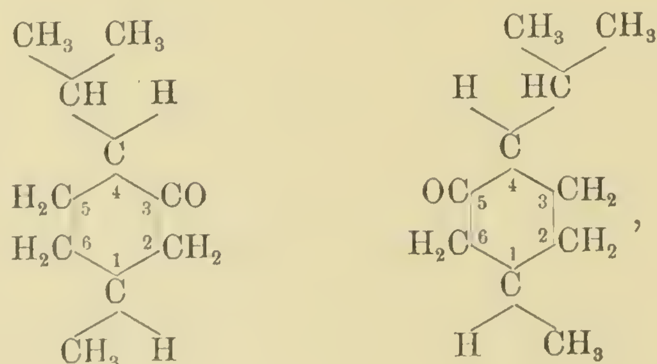
4. Modifikation C_1(l) und C_4(d), der optische Antipode zu 3., also entweder Rechts- oder Linksmodifikation.

Diesen vier optisch aktiven Modifikationen entsprechen zwei razemische Formen, und zwar

5. Modifikation C_1(d) und C_4(d) gemengt mit
C_1(l) und C_4(l) und

6. Modifikation C_1(d) und C_4(l) gemengt mit
C_1(l) und C_4(d).

Wir haben also z. B. figürlich dargestellt folgende Antipoden:



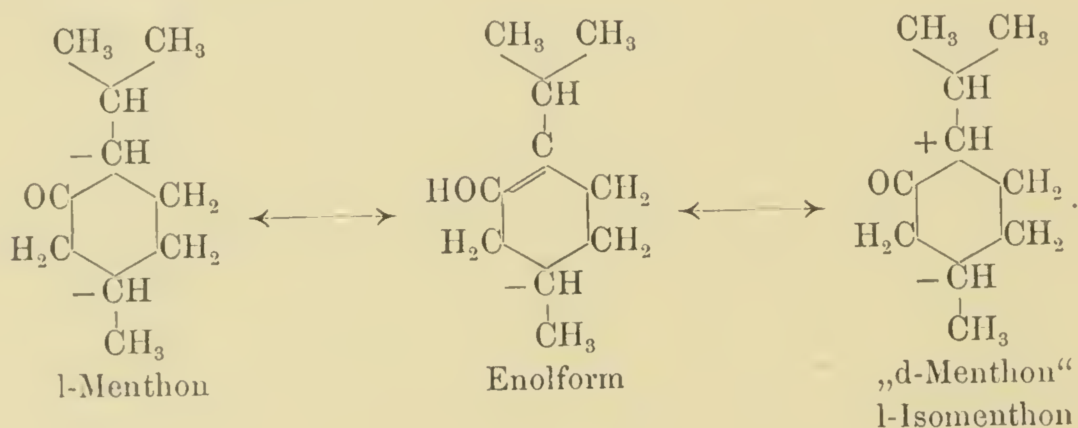
die inaktiv sein müssen, wenn von beiden gleichviel Moleküle vorhanden sind, sei es, daß die 5. oder 6. Modifikation vorliegt. — Bisher haben wir außer acht gelassen die cis- und trans-Stellung der Methyl- und Iso-

propylgruppe; es hat aber die cis- und trans-Stellung keinen weiteren Einfluß, da ja von der Lagerung der Isopropyl- bzw. Methylgruppe an derselben oder entgegengesetzten Seite der durch die sechs Kohlenstoffatome des Ringes gelegten Ebene die Stärke und Art der Drehung hervorgerufen wird.

Beckmann (A. **250**, 325) gewinnt ein l-Menthon durch Oxydation des Menthols analog den Versuchen von Moriya und Atkinson und Yoshida. B. konstatiert, daß das verschiedene Drehungsvermögen der Menthone durch die bei der Oxydation verwandte Schwefelsäure oder Essigsäure usw. beeinflußt wird. B. wendet die nach ihm benannte Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure usw. an (vgl. Originalarbeit); er gewinnt Menthone mit $[\alpha]_D = -24{,}78$ bis $-28{,}46^0$, so daß er für reines l-Menthon $\alpha_D = -25{,}25^0$ und $[\alpha]_D = -28{,}18^0$ angibt. Das l-Menthonoxim hieraus schmilzt bei 58^0 und zeigt $[\alpha]_D = -42{,}51^0$. Das Rechts-Menthon gewinnt B. aus dem Links-Menthon, indem er die Invertierung am vollkommensten mit Hilfe von konz. Schwefelsäure durchführt; er findet für Menthon $[\alpha]_D = +26{,}33^0$ bis $+28{,}14^0$. Das d-Menthonoxim ist im Gegensatz zum l-Menthonoxim flüssig und hat $[\alpha]_D = -4{,}85^0$. Schließlich berichtet B. (a. a. O., S. 342) über die „teilweise Überführung der Menthone ineinander, Menthongemenge". Durch Vermischen gleicher Mengen verschwindet fast die Aktivität. Durch Behandlung mit Hydroxylamin resultiert zuerst ein Öl, aus welchem normales l-Menthonoxim auskristallisiert. B. läßt wäßrige Schwefelsäure auf l-Menthon einwirken und erhält je nach Temperatur und Zeit schwächer links- oder rechtsdrehendes Menthon. Durch Behandlung von d-Menthon mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man wiederum schwächer rechts- bzw. linksdrehendes Menthon. Salz- und Essigsäure verhalten sich analog. Auch Basen, wie wäßrige oder alkoholische Kalilauge oder Natriumalkoholat, bewirken analoge Invertierungen. Reines Wasser bewirkt bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr ebenfalls Invertierung, natürlich bedeutend schwächer, wobei auch die Natur des Glases eine Rolle spielt. Auch bei andauerndem Erhitzen der Menthone für sich in Glasröhren findet schon weit unterhalb des Siedepunkts starke Invertierung statt. Über die theoretische Deutung dieser Umwandlung vgl. alsdann a. a. O., S. 360. Der Nachweis des l-Menthons wird am besten dadurch geführt, daß man das vorliegende Keton mit Natrium und Alkohol zu l-Menthol reduziert, das durch den bei 54^0 schmelzenden Benzoesäureester zu charakterisieren ist (vgl. Beckmann und Pleissner, A. **262** [1891], 31).

Das von Beckmann erhaltene l- und d-Menthon stehen sich in ihren physikalischen Daten außerordentlich nahe und man könnte nach den Auseinandersetzungen annehmen, daß es optische Antipoden wären; dies ist jedoch nicht der Fall, wie die aus dem l- und d-Menthon erhaltenen Oxime zeigen, von denen das eine fest ist und sehr schön kristallisiert, während das andere flüssig bleibt, außerdem dreht das erste bedeutend stärker nach links als das zweite nach rechts. Hieraus müssen wir folgern, daß wir es nicht mit optischen Antipoden zu tun haben, sondern daß

jedenfalls das Kohlenstoffatom 4, da es der CO-Gruppe benachbart steht, bei den Invertierungen eine Änderung erleidet, wobei die an das Kohlenstoffatom gebundene C_3H_7-Gruppe und das Wasserstoffatom ihre Stellung ändern müssen, so daß z. B. aus dem ursprünglich linksdrehenden Kohlenstoffatom beim Übergang aus dem l-Menthon in d-Menthon ein rechtsdrehendes wird, wobei natürlich eine Änderung der cis- in die trans-Stellung oder umgekehrt statthaben muß. Eine derartige Änderung können wir z. B. annehmen, indem vielleicht zunächst Enolisierung statthat, wobei die optische Aktivität von C_4 anfangs aufgehoben wird, alsdann bei der Umwandlung in die Ketoform eine Umstellung der Isopropylgruppe bzw. des Wasserstoffatoms gegenüber der ersten Stellung im l-Menthon eintritt, so daß nunmehr C_4 rechts dreht, während C_1 seine Linksdrehung beibehalten hat. Vgl. über diesen Punkt auch Beckmann (Pharm. Ztg. **48** [1903], 780), sowie Tutin und Kipping (Soc. **85** [1904], 65). T. und K. sind ebenfalls der Ansicht, daß z. B. das l-Menthon eine mehr oder minder beträchtliche Razemisierung erleidet; sie erklären diese Annahme durch eine teilweise Enolisation, wie folgende Formeln zeigen, wobei das —Zeichen Linksdrehung, das +Zeichen Rechtsdrehung bedeutet:



Richtiger bezeichnet man wohl das „d-Menthon" Beckmanns als d-Isomenthon. Es muß wohl angenommen werden, daß das „d-Menthon" Beckmanns keine einheitliche Verbindung darstellt, sondern daß es von dem l-Menthon noch Anteile beigemengt enthält. Unter dem l-Isomenthon verstehen wir demnach ein Menthon, dessen Kohlenstoffatom C_4 in entgegengesetztem Sinne dreht wie C_1, während im Menthon beide Kohlenstoffatome in demselben Sinne drehen. Das reine Isomenthon, in welchem bei dem Übergang aus dem l-Menthon C_4 genau so viel rechts drehen sollte, wie vorher links, während die Linksdrehung von C_1 in gleicher Stärke erhalten bleibt, wie im l-Menthon, dürfte bisher nicht bekannt sein. Daß dem d-Menthon Beckmanns noch l-Menthon beigemengt ist, daß also kein reines d-Isomenthon vorliegt, geht daraus hervor, daß man aus dem entstehenden öligen Oxim l-Menthon isolieren kann.

Über die Inversionsgeschwindigkeit des l-Menthons, abhängig von der Konzentration des invertierenden Mittels und von der Temperatur vgl. die ausführliche Arbeit von Vorländer (B. **36** [1903], 273), sowie Groebel (Diss. Halle **1903**) und Tubandt (Inaug.-Diss. Halle **1904**; A. **339**, 41);

daselbst werden genaue Daten über einzelne Konzentrationsgrade, z. B. des Natriumäthylats und der jeweiligen Invertierung gebracht.

KISHNER (Ж. 27, 491) gewinnt l-Menthon durch Oxydation von d-Menthylamin mit $KMnO_4$: $[\alpha]_D = -26{,}04^0$, und d-Menthon beim allmählichen Versetzen von 10 g l-Menthylamin mit 12000 ccm $KMnO_4$ (1 %ig): $[\alpha]_D = +4{,}34^0$ (?).

Reduziert man das Pulegonhydrobromid nach BECKMANN u. PLEISSNER (A. **262** [1891], 21), so erhält man ein Menthon, welches von MARTINE (A. ch. VIII, **3** [1904], 49; C. **1904**, II, 1045) als P-Menthon bezeichnet und, wie oben bereits mitgeteilt, näher untersucht wurde. Dieses P-Menthon ist nicht identisch mit dem l-Menthon, wenn auch ihre physikalischen Daten vielfach zusammenfallen; so schmilzt das Oxim des P-Menthons bei 88—89°, während das Oxim des l-Menthons bei 60—61° schmilzt, dagegen waren die Derivate des aus P-Menthon erhaltenen Menthylamins mit denen des l-Menthons identisch.

Vgl. über die Invertierung des Menthons auch WALLACH (A. **276** [1893], 313).

BECKMANN (A. **289**, 382) kommt auf die Isomerieverhältnisse des Menthons zurück und betont, daß nach der Invertierung des l-Menthons in d-Menthon die Raumformeln keine Spiegelbilder sind, läßt jedoch unentschieden, durch welche Änderung im Molekül die Änderung beim Übergang von l-Menthon in d-Menthon bewirkt wird, ob die von anderer Seite angenommene Enolisierung eine Rolle spielt oder schließlich gar das zweite Kohlenstoffatom eine Veränderung erleidet.

Über das Menthol und die Reduktion des Menthons vgl. auch BECKMANN (J. pr. II, **55** [1897], 14). Behandelt man nach BECKMANN l-Menthon in absolut ätherischer Lösung wiederholt mit metallischem Natrium, so erhält man ein Menthol, aus welchem mit Benzoësäureanhydrid ein Estergemisch gewonnen wurde, das das bei 54,5° schmelzende gewöhnliche Menthylbenzoat enthält, außerdem aber ein flüssiges Benzoat des Isomenthols; das Isomenthol schmilzt bei 78—81° und zeigt $[\alpha]_D = +2{,}03^0$. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde daraus ein Menthon gewonnen mit $[\alpha]_D = +30{,}2^0$ bzw. $+35{,}1^0$. Im Gegensatz zu dem durch Oxydation aus Menthol gewonnenen linksdrehenden Menthon dreht dieses Menthon rechts und geht in seiner Rechtsdrehung noch über das Invertierungsprodukt aus dem l-Menthon mittels konz. Schwefelsäure hinaus. Das aus diesem Menthon dargestellte Oxim verhält sich ähnlich wie das oben erwähnte durch Invertierung erhaltene d-Menthonoxim; es ist dickflüssig und dreht nicht mehr rechts.

Physik. Eig. des Menthons. Die physikalischen Eigenschaften des Menthons mußten bereits bei der Beschreibung der Gewinnungsmethoden der einzelnen physikalisch isomeren Ketone erwähnt werden. In reinem Zustande kennen wir wahrscheinlich nur ein einziges Menthon, d. i. das l-Menthon. Wir können annehmen, daß, je mehr festes Menthonoxim vom Smp. 60—61° aus dem l-Menthon entsteht, ein um so reineres Keton vorliegt. Von den anderen Menthonen muß angenommen werden, daß sie

Gemische sind, welche immer noch mehr oder weniger l-Menthon enthalten. Es muß Aufgabe der Zukunft sein, die einzelnen Menthone in reinem Zustande darzustellen. In folgendem werden die physikalischen Eigenschaften angegeben werden, wie sie die einzelnen Beobachter für das von ihnen auf verschiedene Weise dargestellte Menthon ermittelt haben.

Morija (1881): Sdp. 204—205°, schwach drehend.

Atkinson und Yoshida (1882), durch wiederholte Behandlung von Menthol mit Chromsäuregemisch erhalten: Sdp. 206,3°, $[\alpha]_j = + 21,16°$, $d_{10} = 0,9048$, $d_{100} = 0,8355$, Molekularrefraktion = 75,3.

Beckmann (1888), für l-Menthon, dargestellt durch Oxydation von Menthol mittels Beckmannscher Lösung (Temperatur ca. + 55°): Sdp. 207° (während Menthol bei 212° siedete, $d_{20} = 0,8960$, $[\alpha]_D =$ von $-24,78$ bis $-28,46°$, $n_D = 1,4525$, M. R. = 46,41, während sich 45,86 berechnet. Für d-Menthon beobachtet B.: Sdp. 208°, $d = 0,9000$, $[\alpha]_D = +26,33$ bis $+28,14°$, $n_D = 1,4536$, M. R. = 46,30. — Als Beckmann wäßrige Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Basen usw. auf l-Menthon einwirken ließ, erhielt er stets Menthone, bei denen bisher nur ein Unterschied in der Drehung konstatiert werden konnte.

Urban und Kremers (Am. **16**, 399) beobachten für ein inaktives Menthon: Sdp. 204—206°, $d_{18} = 0,9071$; dieses lieferte ein Oxim vom Smp. 82°.

Einhorn und Klages (B. **34**, 3793) erhalten ebenfalls ein inaktives Menthon, aus dem sie ein Oxim vom Smp. 79—80° darstellen. Es muß jedoch dahingestellt sein, wieviel dem inaktiven p-Menthon an o-Menthon beigemengt ist; E. u. K. finden: Sdp. 204—206°, $d_{19} = 0,8969$.

Beckmann (J. pr. II, **55**, 28) beobachtet für d-Menthon, aus Isomenthol durch Oxydation mittels Chromsäure gewonnen (vgl. oben), $[\alpha]_D = + 30$ bis $+ 35°$.

Binz (Ph. Ch. **12** [1893], 727) beobachtet für l-Menthon: $d_{24} = 0,8934$, $[\alpha]_D = - 27,67°$.

Wallach (B. **28** [1895], 1963) findet für Menthon, das aus dem Semicarbazon vom Smp. 184° regeneriert worden war: Sdp. 208°, $d = 0,894$, $n_D = 1,4496$.

Martine (C. r. **133** [1901], 41) nennt das aus dem Hydrobrompulegon erhaltene Menthon P-Menthon (vgl. oben) und findet dafür: $Sdp._{16} = 94—95°$, $d_{14} = 0,9178$, $[\alpha]_D = - 22,28°$. Auffallend an diesem P-Menthon erscheint mir das hohe Volumgewicht.

Andres u. Andrejeff (B. **24** [1891], Ref. 560; B. **25** [1892], Ref. 609) beobachten für Menthon aus russischem Pfefferminzöl nach der Reinigung durch das Oxim: $d_{20^\circ/0} = 0,8998$, $[\alpha]_D = + 8,04°$.

Biltz (Ph. Ch. **27**, 532) macht Mitteilungen über das kryoskopische Verhalten des Menthons. Beckmann hatte die monomolekulare Natur bereits früher festgestellt.

Kondakow und Bachtschiew (J. pr. II, **63**, 49) finden für das Menthon des ätherischen Öles der Buccublätter: $d_{19/19} = 0,9004$, $Sdp._{760} = 208,5—209,5°$, $[\alpha]_D = - 16° 6'$, $n_D = 1,45359$. Bei den einzelnen Fraktionen wechselt das

Drehungsvermögen, aber niemals wurde jenes des reinen l-Menthons erreicht; das Keton lieferte ein flüssiges Oxim und gab bei der Reduktion d-Menthol, dessen Benzoat den Smp. 82° zeigte usw.

Leser (C. r. **134** [1902], 1115) findet für das synthetische Menthon (vgl. oben): Sdp. 207—208°.

Haller u. Martine (C. r. **140** [1905], 127, 130) (von rechtsdrehendem Ausgangsmaterial ausgehend) stellen für das synthetische aktive Menthon (vgl. oben) fest: Sdp. 207—209°, d_{17} = 0,9008—0,9017, $[\alpha]_D = +8^0 52'$ bis $+12^0 56'$. Das Oxim dieses Ketons schmolz bei 59—60°, das Semicarbazon bei 183—184°; demnach muß dieses Menthon entweder nur wenig von dem gewöhnlichen l-Menthon enthalten, oder aber es muß im wesentlichen aus dem wahren Antipoden des l-Menthons bestehen.

Kötz und Hesse (A. **342** [1905], 306) ermitteln für ihr synthetisches Menthon (vgl. oben): Sdp. 206—208°.

Physiol. Eig. des Menthons. Das Menthon ähnelt in seinem Geruch etwas demjenigen des Menthols, besitzt jedoch nicht den intensiven Geruch des letzteren.

Chem. Eig. des Menthons. Die chemischen Eigenschaften des Menthons sind in erster Linie durch die Ketonnatur bedingt, in zweiter Linie besonders durch die cyklische Natur, sowie durch den übrigen Bau als Hexahydro-p-Cymolderivat.

Durch vollständige Reduktion läßt sich das Menthon in Menthan, also in Hexahydro-p-cymol überführen; durch konz. Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor dürfte auch die Ringsprengung herbeigeführt werden und man so zu einem Kohlenwasserstoff der Methanreihe gelangen. Als Zwischenglied wird bei der Reduktion das Menthol erhalten. Erst nachdem Morija 1881 das Menthon aufgefunden, Atkinson und Yoshida eingehendere Versuche über dasselbe angestellt hatten, wurde die Reduktion des Menthons besonders von Beckmann (A. **250** [1889], 352; B. **21**, Ref. 321) studiert. Über die Eigenschaften der bei der Reduktion entstehenden Menthole — die Reduktion kann in saurer Lösung oder mittels Natrium und Alkohol oder schließlich in absolut ätherischer Lösung durch Natrium bewirkt werden — vgl. beim Menthol; ebendaselbst sind auch die weiteren Reduktionsprodukte, die zu Kohlenwasserstoffen führen, abgehandelt worden. — An dieser Stelle sei nur ein Reduktionsprodukt beschrieben, das besonders bei der Reduktion des Menthons in indifferenten Lösungsmitteln mit Natrium entsteht.

Das Menthonpinakon $C_{20}H_{38}O_2 = C_9H_{18}\underset{OH}{C}—\underset{OH}{C} \cdot C_9H_{18}$ wurde von Beckmann (J. pr. II, **55**, 22) zu ca. 2% gewonnen; glasglänzende rechteckige Tafeln vom Smp. 94°, $\alpha_D = -0{,}48^0$ (in 5%iger alkohol. Lösung bei 100 mm).

Bei der Einwirkung von Halogenen auf Menthon findet alsbald Substitution der Wasserstoffatome statt; namentlich ist die Einwirkung von Brom auf Menthon studiert worden. Das 8-Brom-menthanon-

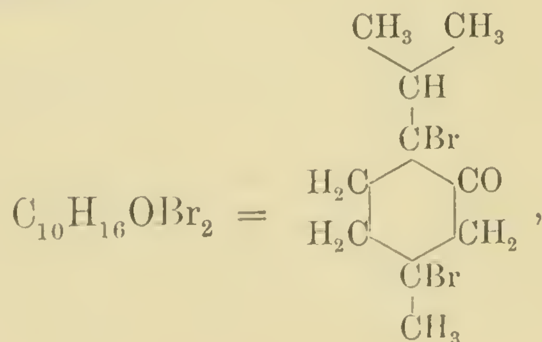
3-Hydrobrompulegon ist zwar ebenfalls ein Substitutionsprodukt des Menthons, wird jedoch beim Pulegon beschrieben werden, da es besonders als Derivat des letzteren erhalten wurde. — Mit den Produkten der Einwirkung von Brom auf Menthon haben sich außer Beckmann u. Eickelberg (B. **29**, 418), zumal mit dem Dibromid des Menthons und seiner Überführung in Thymol besonders v. Baeyer und Seuffert (B. **34**, 40) gelegentlich der erschöpfenden Bromierung hydroaromatischer Verbindungen beschäftigt. Als Haupteinwirkungsprodukt entsteht jedoch

die Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$, für welche v. B. und S. verschiedene Formeln vorschlagen. Betreffs der Formulierung siehe auch Auwers (B. **34**, 4256, Fußnote II). Zur Darstellung der Verbindung werden auf 50 g Menthon im ganzen 400 g Brom verwendet; Smp. 148—149°; die Verbindung löst sich nicht ohne Zersetzung in Alkalien und wird durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in das Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_2Br_6 = C_{10}H_7OBr_6(COCH_3)$ vom Smp. 182° umgewandelt; sie liefert beim Kochen mit alkohol. Natronlauge 1, 3, 4, 6-Tetrabrom-2, 5-dimethylcumaron, Smp. 177—178°. Letzteres geht in Tribromdimethylcumaron vom Smp. 146—147° über. Durch Reduktion wird das Tetrabromdimethylcumaron in ein Gemisch von Dimethylcumaron, Dimethylhydrocumaron umgewandelt. — Die oben erwähnte Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ liefert dagegen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Pentabromdehydrothymolacetat $C_{12}H_9O_2Br_5$, Smp. 104°. — Das Pentabromdehydrothymol $C_{10}H_7OBr_5$ vom Smp. 102° entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung der Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ mit verd. Bicarbonatlösung; es geht in alkalischer Lösung in 1, 3, 4, 6-Tetrabrom-2, 5-dimethylcumaron über, während bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkohol. Salzsäure und schließlich mit Natrium und Alkohol Thymol gebildet wird. — Das Pentabromdehydrothymolacetat $C_{12}H_9O_2Br_5$ wird, wie bereits angegeben, durch Kochen der Verbindung $C_{10}H_8OBr_6$ mit Essigsäureanhydrid erhalten usw., es schmilzt bei 104° und liefert mit Silberacetat + Silbernitrat eine Verbindung $C_{12}H_9O_5N_2Br_4$.

Brühl (B. **37** [1904], 2176) beschreibt das Bromformylmenthon und das o-Brommenthon. Da diese Verbindungen jedoch Derivate des Oxymethylenmenthons sind, werden sie weiter unten Erwähnung finden.

Beckmann u. Eickelberg (B. **29** [1896], 418) stellen fest, daß 1 Mol. Menthon in Chloroformlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Brom verbraucht: dabei entsteht das

Dibrommenthon



Smp. 79—80°, die Drehung beträgt für das aus l- oder d-Menthon erhaltene Dibrommenthon in einer 3.5 %igen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff: $[\alpha]_D = + 199{,}4°$. Durch Einleiten von HBr in eine ätherische Lösung des Dibrommenthons scheint ein Additionsprodukt gebildet zu werden. Zinkstaub bei Gegenwart von Alkohol wirkt auf das Dibrommenthon nicht ein, so daß die beiden Bromatome nicht an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Zinkstaub und Eisessig regenerieren aus dem Dibromid Menthon. Durch Behandlung des Dibrommenthons in 90 %igem Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssigem Natriumbicarbonat entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16}Br(OH):NOH$, Smp. 136—137°; sie entsteht aus dem Dibrommenthon dadurch, das ein Atom Brom durch Hydroxyl ersetzt und die Ketogruppe in die Ketoximgruppe umgewandelt wird. — Die Überführung des Dibrommenthons in Thymol gelang B. und E., indem sie 1 Molekül Dibrommenthon mit etwa 6 Mol. Chinolin 5 Min. lang zum Sieden erhitzten; bei dieser Reaktion werden demnach 2 Moleküle Bromwasserstoff abgespalten und das primär entstehende Keton $C_{10}H_{14}O$ lagert sich in die Enolform Thymol um.

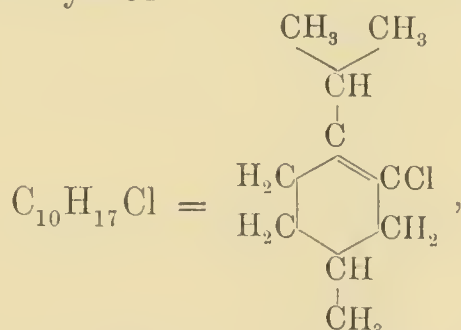
Auch Beckmann u. Mehrländer (A. **289**, 376) behandelten l-Menthon mit Brom und erhielten dabei ein braunes, widerlich riechendes Öl von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}OBr_3$. — Ev. kann man annehmen, daß zwei Wasserstoffatome substituiert sind und das oben erwähnte Dibrommenthon entstanden ist und daß sich dann ein Molekül HBr lose an das CO angelagert hat.

Halogenwasserstoffsäuren bzw. die Chloride des Phosphors, besonders PCl_5, ersetzen den Sauerstoff durch Cl_2; Berkenheim (B. **25** [1892], 693) läßt auf Menthon PCl_5 einwirken und erhält dabei

ein Dichlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, $Sdp._{60} = 150—155°$, $d_{0/0} = 1{,}0824$. Dieses Dichlorid zersetzt sich außerordentlich leicht in das

Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$, welches unter gewöhnlichem Druck bei 205—208° siedet, $d_{15/15} = 0{,}970$, α_D (50 mm-Rohr) $= + 30°$ (das angewandte Menthon polarisierte $+ 6{,}5°$). Das Chlor in diesem Monochlorid ist außerordentlich fest gebunden, da es durch Erhitzen mit Chinolin nicht abgespalten werden kann. Man darf wohl annehmen, daß in ihm das Δ^3-3-Chlor-p-Menthen vorliegt.

Das Dichlorhexahydrocymol $C_{10}H_{18}Cl_2$, nach Berkenheim (B. **25**, 696) dargestellt, untersuchten Jünger und Klages weiter (B. **29** [1896], 314). Durch Salzsäureabspaltung geht dies Dichlorid leicht in Tetrahydrochlorcymol



Sdp. 210—212°, $d = 0{,}970$, $n_D = 1{,}48001$, über.

Durch Dehydrierung mittels Brom und Chinolin wurde dieses Chlorid in Dihydrochlorcymol $C_{10}H_{15}Cl$ übergeführt; Sdp.$_{35}$ = 112°, Sdp. 212° unter gewöhnl. Druck, $d = 0,990$, $n_D = 1,49712$, M. R. = 50,4, ber. für $C_{10}H_{15}Cl|^{\overline{2}}$ = 50,19. Durch Behandlung dieses Dihydrochlorcymols mit 1 Mol. Brom und Destillation mit Chinolin wurde ein Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$, Sdp. 214—216°, $d = 1,017$, $n_D = 1,51118$, gewonnen, welches durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure gab, deren Chlorid und Amid mit den entsprechenden Derivaten des 3-Chlorcymols identisch war: das Chlorid schmolz bei 64°, während das Amid den Smp. 168° zeigte.

Gegen wasseranlagernde bzw. wasserabspaltende Mittel ist das Menthon verhältnismäßig beständig; konz. Schwefelsäure bzw. Chlorzink spalten bald Wasser ab, dabei treten besonders Polymerisationsprodukte auf. Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Menthon erhielt Berkenheim (B. **25** [1892], 692) neben niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen auch eine Hauptfraktion vom Sdp. 170—173°, die in ihrer Zusammensetzung zwischen $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ lag, aber sich mehr $C_{10}H_{16}$ näherte. Außerdem war bei dieser Reaktion eine dickflüssige Schicht entstanden, deren Hauptmenge bei 320—325°, $d_{20/20} = 0,9414$, siedete und deren Analyse auf ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ hinwies.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich Menthon verschieden, je nachdem man Salpetersäure, Chromsäure oder $KMnO_4$ verwendet. Die Oxydationsergebnisse mit den ersten beiden Mitteln sind wenig studiert worden und auch wenig durchsichtig, dagegen liegen ausführliche Versuche über die Oxydation des Menthons mit Kaliumpermanganat vor.

Über die Oxydationsresultate, welche Arth (besonders A. ch. VI, **7**, 433) beim Menthol erhielt, vgl. letzteres; siehe ferner Mehrländer (Diss. Leipzig **1887**); über die Oxydation des Menthols zu Oxymenthylsäure mittels Chromsäure und Eisessig vgl. Beckmann und Mehrländer (A. **289**, 368). Semmler (B. **25**, 3515) zeigte, daß die bei der Oxydation des Pulegons entstehende Pimelinsäure β-Methyladipinsäure ist; daraus ergibt sich, daß die Ketomenthylsäure eine δ-Isobutyryl-β-methylvaleriansäure ist. Vgl. auch v. Baeyer (B. **26**, 820). Manasse u. Rupe (B. **27** [1894], 1818) oxydieren Menthon mit Kaliumpermanganat, finden ebenfalls die β-Methyladipinsäure und stellen deren genaue Leitfähigkeit fest. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid erhalten M. und R. ein Anhydrid, welches sehr unbeständig ist und bei längerem Stehen an der Luft von selbst wieder in die Säure übergeht. Die Ketomenthylsäure wurde nur in geringen Mengen erhalten, wie auch Arth bei der Oxydation von 3 kg Menthol nur geringe Mengen der Ketosäure in reinem Zustande gewonnen hatte.

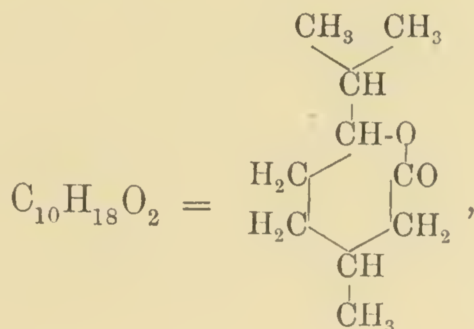
Markownikow (B. **33** [1900], 1908) oxydiert ebenfalls Menthon mit Kaliumpermanganat und erhält hierbei 50% der theoretischen Menge an β-Methyladipinsäure, daneben aber auch Pyroweinsäure und noch andere nicht untersuchte Säuren.

Auch Speranski (Ж. **34**, 10; C. **1902**, I, 1221) studiert die Oxydation des Menthons, Pulegons und β-Methylhexanons; er erhielt aus dem Menthon nur die β-Methyladipinsäure, nicht Pyroweinsäure, wie Markownikow angibt. Zur Reindarstellung führt er die β-Methyladipinsäure durch Destillation im Vakuum in das Anhydrid über und behandelt letzteres mit Wasser, wobei die Säure zurückgebildet wird; Smp. 91°, $[\alpha]_D = + 8{,}38^0$. Aus der Rohsäure wurde noch eine zweite β-Methyladipinsäure vom Smp. 84° und $[\alpha]_D = + 9{,}48^0$ isoliert, die in kaltem Benzol löslich ist, während die erstere in kaltem Benzol unlösl. und nur in heißem Benzol löslich ist.

Markownikow (Ж. **35**, 226; C. **1903**, II, 287; vgl. auch Chem. Ztg. **27**, 425) kommt auf die Oxydation des Menthons zurück. Je nach den Bedingungen der Oxydation entstehen 50—70 % nichtflüchtige Säuren, darunter 30—45 % β-Methyladipinsäure und ev. aktives Brenzweinsäureanhydrid. Unter den Oxydationsprodukten werden folgende Säuren als mehr oder weniger sicher festgestellt angegeben: Isobutyrylmethylvaleriansäure, β-Methyladipinsäure, β-Acetopropionsäure, β-Oxymethyladipinsäure, γ-Oxymethyladipinsäure (?), Brenzweinsäure, Methylisopropyladipinsäure (?), Isobuttersäure, Essig-, Propionsäure. Von denjenigen Oxysäuren, welche Laktone zu bilden imstande sind, wurden letztere erhalten; über weitere Trennungen usw. vgl. Originalarbeit.

Zu diesen verschiedenen Oxydationsergebnissen ist zu bemerken, daß das Menthon mit Kaliumpermanganat wohl größtenteils primär zur Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ oxydiert wird, während, indem der Ring an der andern Stelle gesprengt wird, nur äußerst wenig α_1-Isopropyl-α_2-methyladipinsäure entstehen dürfte. Oxydiert man aber mit mehr Kaliumpermanganat als nötig ist, um die β-Methyladipinsäure zu erhalten, so hat man natürlich auch die Oxydationsprodukte der letzteren zu erwarten; außerdem ist selbstverständlich in Betracht zu ziehen, daß die Ketomenthylsäure Ketonspaltung nicht allein in dem Sinne erleidet, daß β-Methyladipinsäure entsteht, sondern daß in manchen Fällen die Ketonspaltung in dem zweiten möglichen Sinne verläuft und hierbei Isobuttersäure mit auftritt.

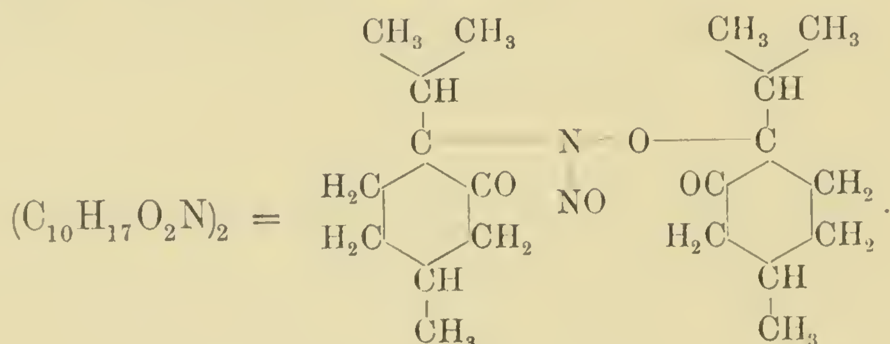
Oxydation des Menthons mit dem Caroschen Reagens. v. Baeyer und Villiger (B. **32** [1899], 3625) lassen auf Menthon das Carosche Reagens in trocknem Zustande (11 g konz. H_2SO_4 mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, nach 10 Min. 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben usw.) einwirken und erhalten das ε-Lakton der 2, 6-Dimethylokton-3-olsäure



Smp. 46—48°, Sdp.$_{15}$ = 137—140°. Es ist dies dasselbe ε-Lakton, welches von v. BAEYER aus der durch Reduktion der Ketomenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ entstandenen Alkoholsäure $C_{10}H_{20}O_3$ durch Destillation im Vakuum erhalten war (B. **29**, 27; B. **32**, 3620). v. B. erklärt diese Reaktion in der Weise, daß sich Sauerstoff an CO anlagert und nunmehr analog der BECKMANNschen Umlagerung der Oxime in Laktame eine solche in das ε-Lakton statthat. — In der nächsten Abhandlung (B. **33** [1900], 860) geben v. BAEYER und VILLIGER eine verbesserte Darstellungsmethode für das Lakton, indem sie das trockne CAROsche Reagens vor dem Zusatz des Menthons mit Eisessig übergießen; 1 g Menthon lieferte alsdann 0,9 g rohes Lakton. Aus dem Lakton gewinnen v. B. und V. den 2, 6 - Dimethyloktan-3-ol-8-säureäthylester $C_{12}H_{24}O_3$, indem sie es mit alkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden lang stehen lassen..

Verhalten des Menthons gegen Derivate des Stickstoffs; Verhalten gegen salpetrige Säure. Läßt man salpetrige Säure auf Menthon einwirken, so kann das Wasserstoffatom, welches mit der salpetrigen Säure in Reaktion tritt, um hierbei NO und H_2O zu bilden, wobei NO an die Stelle des aus dem Menthonmolekül ausgetretenen Wasserstoffatoms tritt, im wesentlichen von zwei Stellen des Menthonmoleküls hergenommen werden, indem entweder die der Ketogruppe benachbarte CH- oder CH_2-Gruppe das Wasserstoffatom hergibt. Im ersten Falle entsteht eine tertiäre Nitrosoverbindung, im zweiten Falle eine sekundäre, die sich natürlich sofort in die Isonitrosogruppe umlagert, wenn das Molekül monomolekular bleibt. Beide Fälle lassen sich verwirklichen, außerdem ist aber noch ein tertiäres Nitrosomenthon bekannt, d. i. das Nitroso-8-menthon. Letzteres wurde aus dem Pulegonhydroxylamin durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure von HARRIES und ROEDER (B. **31**, 1809, 1909; B. **32**, 3365) gewonnen, ist demnach als Derivat des Pulegons anzusehen und wird bei diesem beschrieben werden.

Bisnitrosomenthon

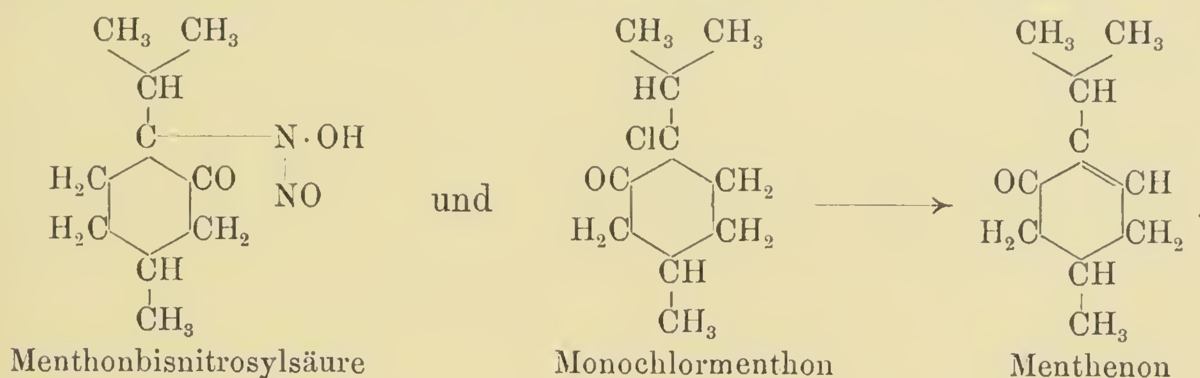


BAEYER und MANASSE (B. **27**, 1912) ließen auf Menthon analog dem Vorgehen von CLAISEN und MANASSE beim Kampfer naszierende salpetrige Säure bzw. ihre Verbindungen einwirken, indem sie Amylnitrit und Salzsäure oder Amylnitrit und Natriumalkoholat zur Anwendung brachten. Wie vorhin bereits erwähnt, sind im Menthonmolekül besonders die neben der Ketogruppe stehenden Wasserstoffatome gelockert und reaktionsfähig. Im vorliegenden Falle reagiert die salpetrige Säure in Form des Amylnitrits und der konz. Salzsäure mit dem tertiären Wasserstoffatom; dabei

lagert sich das primär entstehende Nitrosoprodukt sofort entweder in die Bisnitrosoverbindung um, oder aber die gleichzeitig mit anwesende Salzsäure spaltet das tertiäre Nitrosomenthon zwischen C_3 und C_4 auf und es entsteht das Oxim der Ketomenthylsäure (s. weiter unten).

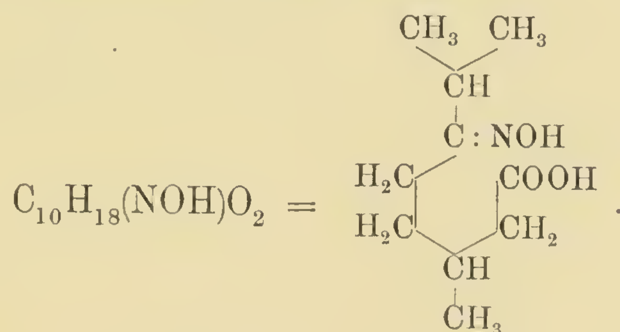
Die Bisnitrosoverbindung entstand zunächst zu ca. 8 % und schmolz bei 112,5°. In einer zweiten Abhandlung (B. **28** [1895], 1588) berichtet aldann v. Baeyer, daß die Ausbeute an Bisnitrosomenthon besser wird, wenn man anstatt der Salzsäure Acetylchlorid verwendet. Durch Behandlung des Bisnitrosomenthons mit dem 7fachen Gewicht absoluten bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols usw. entstehen die

Menthonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ und Monochlormenthon $C_{10}H_{17}Cl$, indem sich das Bisnitrosomenthon, das einen Ester darstellt, durch die Salzsäure verseifen läßt, in folgende beiden Moleküle:



Die Menthonbisnitrosylsäure ist kristallinisch. Das Monochlormenthon ist ein Öl, welches mit Natriumacetat und Eisessig kein Pulegon liefert, sondern Menthenon, dessen Oxim bei 63—66° schmilzt, während das Semicarbazon den Smp. 171—173° zeigt. Das Menthenon $C_{10}H_{16}O$ wurde zuerst von Kremers (Am. **16**, 395) erhalten, als er aus dem Menthen das Bisnitrosochlorid, aus diesem durch HCl-Abspaltung ein Oxim darstellte, das beim Behandeln mit Säuren Menthenon lieferte.

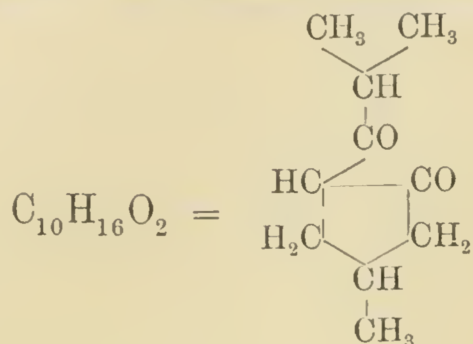
Das bereits oben erwähnte Oxim der Ketomenthylsäure ist Dimethyl(2,6)-oximido-(3)-oktansäure:

$C_{10}H_{18}(NOH)O_2$ =


Sie wurde als zweites Reaktionsprodukt bei der Darstellung des Bisnitrosomenthons isoliert (B. **27**, 1914): sie kristallisiert, schmilzt bei Smp. 103° (vgl. Beckmann und Mehrländer, A. **289** [1896], 367 und v. Baeyer und Oehler, B. **29** [1896], 27) und spaltet beim Kochen mit verd. Säuren Oxymenthylsäure ab.

Die Ketomenthylsäure wurde von v. Baeyer und Oehler (B. **29** [1896], 27) weiter untersucht; $Sdp._{20}$ = 186—187°; ihr Semicarbazon

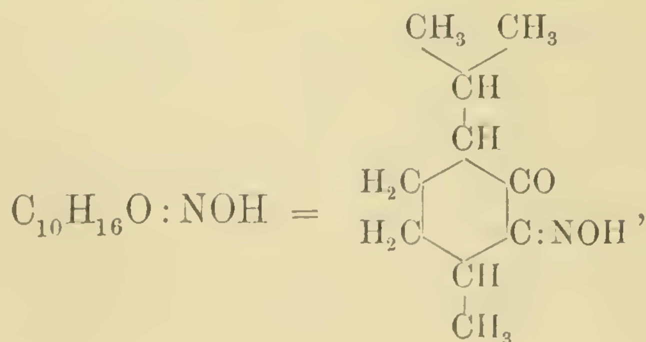
$C_{11}H_{21}O_3N_3$ schmilzt bei 152°, ihr Äthylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure erhalten, siedet unter 25 mm Druck bei 153—155°, während ARTH (A. ch. VI, 7, 451) $Sdp._{15}$ = 145° fand. Aus diesem Ketonsäureester wurde das Diketon



gewonnen und durch die Kupferverbindung gereinigt; es siedet unter 25 mm Druck bei 115—116°, löst sich in Natronlauge, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön rot und gibt ein Dioxim $C_{10}H_{18}O_2N_2$ vom Smp. 144°. Beim Kochen mit Kalilauge wird das Diketon gespalten und bildet die ursprüngliche Ketosäure zurück. Durch Reduktion dieser Ketosäure mit Natrium und Alkohol wird die Alkoholsäure $C_{10}H_{20}O_3$ gewonnen, welche im Vakuum Wasser abspaltet: das Anhydrid $C_{10}H_{18}O_2$ dürfte das Lakton der Alkoholsäure sein. Über dies Lakton vgl. auch v. BAEYER und SEUFFERT (B. **32** [1899], 3620): $Sdp._{17}$ des Laktons = 128 bis 130°, Smp. + 8° bis + 10°; die zweite Modifikation des Laktons schmilzt bei + 47°; beide Laktone geben verschiedene Oxysäuren, was durch die optische Aktivität bedingt ist. Bei der Oxydation der Alkoholsäure entsteht β-Methyladipinsäure vom Smp. 89°.

Wir haben demnach bei der Einwirkung der aus Amylnitrit und Salzsäure bzw. Acetylchlorid in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure auf Menthon primär eine Ersetzung des tertiären Wasserstoffatoms durch NO festzustellen; dieses Mononitrosomenthon spaltet sich entweder mit Salzsäure auf zum Oxim der Oxymenthylsäure, oder kondensiert sich zum Bisnitrosomenthon, welches seinerseits mit Säuren in die Bisnitrosylsäure und das Chlormenthon zerlegt werden kann; letzteres liefert durch Salzsäureabspaltung Menthenon. Wir können demnach zu letzterem Keton vom Menthon aus über das Menthol und Menthen, oder aber vom Menthon aus durch die Bisnitrosoverbindung hindurch gelangen.

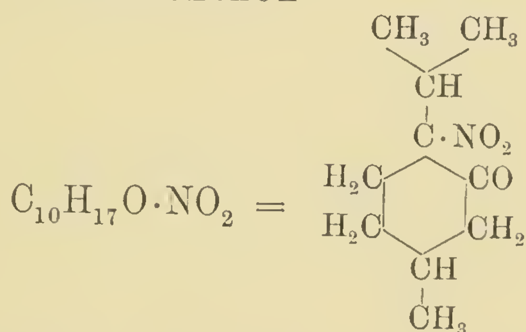
Das sekundäre Nitrosomenthon, welches sich in die Isonitrosoverbindung umlagert, der folgende Konstitution zukommt:



könnte aus dem Menthon dadurch entstehen, daß salpetrige Säure mit der CH_2-Gruppe in Reaktion tritt, es ist aber direkt bisher nicht erhalten worden, sondern Oddo (G. **27**, II, 97; C. **1897**, II, 759) stellt die Menthoncarbonsäure(2) dar, indem er auf Menthon in absolut ätherischer Lösung Natrium einwirken läßt und unter Kühlung mit CO_2 behandelt usw.; die Monocarbonsäure ist ein farbloses, dickes Öl. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die in wäßriger Suspension sich befindende Substanz entsteht aus Monocarbonsäure das Isonitrosomenthon, das nicht kristallisiert, sich aber in Alkalien löst. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht aus ihm das Menthonamin(2) $C_{10}H_{18}ONH_2$, dessen Chlorhydrat bei 181—183° und dessen Chloroplatinat bei 175—180° schmilzt. Letzteres geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Platinsalmiak in Thymol über.

Einwirkung von Salpetersäure auf Menthon. Läßt man Salpetersäure längere Zeit hindurch auf Menthon einwirken, so wird letzteres zweifellos oxydiert; jedoch entstehen dabei auch Nitroverbindungen des Menthons, d. h. die Salpetersäure zerfällt in NO_2 und OH, die Hydroxylgruppe tritt mit dem neben der CO-Gruppe stehenden tertiären Wasserstoffatom unter Wasserbildung aus und gleichzeitig nimmt die Nitrogruppe die Stelle des Wasserstoffatoms ein.

Das Nitro-4-menthon



erhält Konowalow (Ж. **27**, 410; C. r. **121**, 652; B. **28**, Ref. 1054), indem er Salpetersäure (d = 1,075) bei 100° auf Menthon einwirken läßt (vgl. auch Konowalow u. Ischewski, B. **31** [1898], 1478): Sdp.$_{15}$ = 135—140° unter sehr geringer Zersetzung, d_{20° = 1,0591. Trotzdem linksdrehendes Menthon angewandt wurde, dreht das Nitromenthon rechts, indem α_D bis über + 39° beobachtet wurde. Mit Natriumäthylat behandelt entsteht aus dem Nitromenthon die Nitrosäure $C_{10}H_{19}NO_4$, Sdp.$_{13}$ = 190—195°; wir haben also hier dieselbe Ringsprengung wie bei dem Übergang des tertiären Nitrosomenthons in das Oxim der Oxymenthylsäure. — Durch Reduktion des Nitromenthons mittels Zinn und Salzsäure wurde das Amido(4)-menthon gewonnen $C_{10}H_{17}O \cdot NH_2$: Sdp.$_{15}$ = 125°, bei gewöhnl. Druck 235—237°, d_{20° = 0,9606, $n_{D_{20}}$ = 1,47397, M. R. = 49,443, ber. für $C_{10}H_{19}ON$ = 49,57. Das Chlorhydrat des Amins $C_{10}H_{19}ON \cdot HCl$ schmilzt bei 245—247°. Das Oxim des Ketoamins $C_{10}H_{17}(:NOH) \cdot NH_2$ wurde ebenfalls dargestellt; es ist flüssig und hat Sdp.$_{20}$ = 182—185°; das Oxim wird gewonnen, und zwar als salzsaure Verbindung, indem man das Amidomenthon auf überschüssiges salzsaures Hydroxylamin einwirken läßt; das

hierbei entstehende salzsaure Salz des Amidooxims $C_{10}H_{19}N:NOH \cdot HCl$ schmilzt bei 110°. — Das Benzoylamidomenthon ist kristallisiert. Das Amidomenthol $C_{10}H_{18}(OH) \cdot NH_2$ gewinnt man durch Reduktion aus dem Amidomenthon mittels Natrium und Alkohol als dickes Öl, Sdp.$_{20}$ = 147 bis 150°, unter gewöhnl. Druck 254°, $\alpha_D = -6°$; das Sulfat dieser Base $[C_{10}H_{18} \cdot (NH_2)OH]_2 \cdot H_2SO_4$ schmilzt bei 250°. — Das Diamin $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$ wird durch Reduktion des Amidomenthonoxims dargestellt; es siedet bei 240—243°, gibt ein Chloroplatinat usw. Durch Behandlung der salzsauren Lösung des Diamins mit Natriumnitrit entsteht eine Verbindung vom Sdp. 220°, welche ev. mit Pulegon oder Menthenon identisch ist.

Menthonoxime und ihre Derivate. Die verschiedenen, zwar chemisch identischen, aber physikalisch isomeren Menthone liefern Oxime, welche sich durch Verschiedenheit ihrer Eigenschaften unterscheiden. Es hat sich herausgestellt, daß das l-Menthon, von welchem wir annehmen, daß seine beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in demselben Sinne, aber wahrscheinlich verschieden stark drehen, ein festes Oxim liefert, welches in reinem Zustande bei 60—61° schmilzt (gewöhnlich wird ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt angegeben); denselben Schmelzpunkt muß natürlich der optische Antipode, das d-Menthonoxim, zeigen. Das Isomenthon, worunter wir ein Menthon verstehen, bei welchem C_1 und C_4 nicht in demselben Sinne, sondern entgegengesetzt drehen, muß natürlich ein Oxim mit anderen physikalischen Eigenschaften liefern. Wir kennen jedoch das Isomenthon in reinem Zustande noch nicht. Beckmann (A. **250**, 322) hat durch Invertierung aus dem l-Menthon ein d-Menthon gewonnen, das zweifellos sehr viel Isomenthon enthält, indem bei dieser Invertierung wahrscheinlich C_4 in die entgegengesetzte Rechtsdrehung übergegangen ist, aber C_1 seine Linksdrehung beibehalten haben dürfte. Jedoch ist dieses d-Menthon jedenfalls kein reines Isomenthon, da aus ihm noch l-Menthon in Form des festen Oxims abgeschieden werden kann. Es bleibt bei dieser Oximdarstellung aus dem d-Menthon alsdann ein flüssiges Oxim übrig, das wahrscheinlich zum Isomenthon gehört.

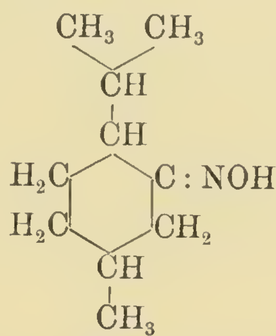
Schließlich sei erwähnt, daß Einhorn u. Klages (B. **34** [1901], 3793) synthetisches Menthon gewannen, dessen Oxim bei 78—80° schmolz; ebenso stellten Urban und Kremers (Am. **16** [1894], 395; C. **1894**, II. 239) durch Reduktion von Nitrosomenthenon ein inaktives Menthon dar, das ebenfalls ein Oxim vom Smp. 82° gab. — Das P-Menthon, isoliert von Martine (A. ch. VIII, **3** [1904], 49; C. **1904**, II, 1045), gibt ein Oxim vom Smp. 88—89°. Es ist wohl anzunehmen, daß wir es bei den höher schmelzenden Oximen mit zum Teil razemischen Menthonoximen zu tun haben. Jedoch ist die Isomerie zwischen dem gewöhnlichen l-Menthonoxim vom Smp. 60—61° und dem P-Menthonoxim vom Smp. 88—89° nicht aufgeklärt, da beide Oxime dasselbe Amin geben; es ließe sich aber immerhin annehmen, daß bei der Darstellung des letzteren Isomerisation stattfindet.

Diese sämtlichen erwähnten Oxime sind normale Oxime, ihre Entstehung und Eigenschaften vgl. in folgendem. Nicht zu verwechseln mit

diesen normalen Oximen sind die Menthonisoxime, die zuerst von Mehrländer und Beckmann gewonnen wurden (vgl. unten). Diese Isoxime, welche durch Invertierung aus den normalen Oximen entstehen, sind keine Oxime mehr, sondern wir haben es mit den Endprodukten einer Beckmannschen Umlagerung zu tun und es liegen in diesen Isoximen cyklische Ketoimine, Laktame, vor, d. s. Anhydride von Amidosäuren.

Darstellung und Eig. der normalen Oxime. Mehrländer (Diss. **1887**, Leipzig) und Beckmann und Mehrländer (B. **20**, 1508) berichten über zwei Oximidoverbindungen des Menthons und über deren Invertierung durch PCl_5 in vier Isomere. Auch konz. Schwefelsäure liefert die Isomeren des Menthonoxims, während verd. Säure in Hydroxylamin und Keton spaltet.

Die Untersuchungen Beckmanns (A. **250** [1888], 329) bestätigen, daß wir in den normalen Oximen Verbindungen der Formel (die richtige Menthonformel zugrunde gelegt):



haben. Das l-Menthonoxim $C_{10}H_{18} \cdot NOH$ (vgl. oben) wird dadurch gewonnen, daß ein Molekül l-Menthon in der $2^1/_2$fachen Menge 90 $^0/_0$igen Alkohols gelöst und mit 1,3 Mol. salzsauren Hydroxylamins, sowie mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumbikarbonat zusammengebracht wird; die Umsetzung erfolgt leicht. Für das reine Oxim beobachtete Beckmann: Smp. 58°, $[\alpha]_D = -42{,}51°$: es ist monomolekular und löst sich in verd. wäßrigen Säuren rasch auf, wenn man mit einem großen Überschuß davon schüttelt; aber trotz der Anwesenheit größerer Mengen Säure entzieht Äther der sauren Lösung etwas Oxim. Die sauren Lösungen trüben sich schon nach kurzer Zeit durch Abscheidung von Menthon. Auch in Alkalien ist das Oxim löslich, jedoch auch der alkalischen Lösung entzieht Äther einen Teil des Oxims. Die salzsaure Verbindung $C_{10}H_{18}:NOH \cdot HCl$ schmilzt bei 118—119°; $[\alpha]_D = -61{,}16°$. — Das d-Menthonoxim $C_{10}H_{18}:NOH$ gewinnt Beckmann (a. a. O., S. 334), indem er d-Menthon analog dem l-Menthon oximiert: das Oxim ist flüssig, $[\alpha]_D = -6{,}67°$ bzw. $-4{,}85°$ je nach der Stärke der Drehung des verwendeten d-Menthons; also auch bei diesem Oxim hat eine Veränderung der Drehung bei der Oximierung stattgefunden. Das salzsaure Salz des d-Menthonoxims $C_{10}H_{18}:NOH \cdot HCl$ schmilzt bei 95—100°, $[\alpha]_D = -24{,}48°$. Daß das flüssige d-Menthonoxim einheitlich ist, ist indessen zu bezweifeln, da das d-Menthon ebenfalls kein reines physikalisches Isomeres sein dürfte. Beckmann untersucht alsdann auch die Oxime von Gemischen des l- und d-Menthons und weist nach, daß sie festes l-Menthon-

oxim und flüssiges Menthonoxim enthalten. — A. a. O., S. 359 berichtet Beckmann, daß es ihm nicht gelungen sei, l-Menthonoxim mit Natrium und Alkohol zu reduzieren, eine Angabe, die jedoch späterhin rektifiziert wird.

Beckmann und Pleissner (A. **262** [1891], 26) oximieren das durch Reduktion des Bromwasserstoffpulegons gewonnene Menthon ($\alpha_D = -17{,}38^0$), wobei ein festes Oxim vom Smp. 84—85° und $[\alpha]_D = -35{,}15^0$ gewonnen wird. Aus einem Menthon (aus Hydrobrompulegon dargestellt) mit $\alpha_D = +13{,}68^0$ wurde ein Oxim vom Smp. 72° und $[\alpha]_D = -22{,}83^0$ gewonnen. — An dieser Stelle sei auch die Darstellung des Oxims aus dem P-Menthon — so nennt Martine (A. ch. VIII, **3** [1904], 49; C. **1904**, II, 1043) das aus dem Hydrobrompulegon dargestellte Menthon — erwähnt. M. beobachtet für das Oxim den gleichen Schmelzpunkt wie Beckmann und Pleissner; das Semicarbazon des P-Menthons schmolz bei 177°, während das des gewöhnlichen Menthons bei 187—188° schmilzt. M. gibt für das P-Menthon $d_{14} = 0{,}9178$ an. Dieses hohe Volumgewicht deutet darauf hin, daß ev. etwas Pulegon beigemischt ist; es muß dahingestellt bleiben, wodurch der hohe Schmelzpunkt des Oxims des P-Menthons hervorgerufen wird, da letzteres sonst mit dem l-Menthon völlig übereinstimmt. Martine stellt den Smp. des gewöhnlichen Oxims zu 60—61° fest, den des P-Menthonoxims zu 88—89°, $\alpha_D = -35{,}4^0$.

Andres und Andreef (B. **25**, 619) reduzierten Menthonoxim zum Menthylamin.

Wallach und Kuthe (B. **24**, 3992) stellen Menthylamine dar durch Erhitzen von Menthon mit ameisensaurem Ammonium. B. **25**, 3313 finden W. u. K., daß diese beiden Menthylamine in ihren Eigenschaften völlig verschieden sind (vgl. weiter unten).

Barbier und Bouveault (C. r. **122**, 737) gewinnen Menthonoxim in quantitativer Ausbeute, und zwar als Acetylverbindung, indem sie das Oxim des Gemenges aus Rhodinal und Menthon — das Gemenge war durch Oxydation von Rhodinol mit Chromsäurelösung erhalten worden — mit Essigsäureanhydrid kochten.

Beckmann und Mehrländer (A. **289** [1896], 380) studieren alsdann die Isomerisation des l- und d-Menthonoxims und gelangen dabei zu den Isoximen, die sie bereits früher als Laktame aufgefaßt hatten.

Wallach (A. **277** [1893], 156) hatte ebenfalls das l-Menthonoxim invertiert und dabei linksdrehendes Isomenthonoxim erhalten. Durch Erwärmen des Menthonoxims mit P_2O_5 wird das ungesättigte Menthonitril $C_{10}H_{17}N$ gewonnen; Smp. des l-Menthonoxims 59°, Sdp. 250—251°. Bei Fortsetzung dieser Versuche stellt Wallach (A. **278**, 304) alsdann aus dem Nitril die Säure, das Amid, den Alkohol usw. darstellt (vgl. weiter unten); siehe auch Wallach (A. **312** [1900], 171).

Werner (B. **27** [1894], 1657) isoliert den Dinitrophenyläther des l-Menthonoxims $C_{10}H_{18}:NO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ vom Smp. 112°, während der Dinitrophenyläther des d-Menthonoxims bei 72° schmilzt; durch Spaltung mit Säuren erhält man in beiden Fällen Dinitrophenol.

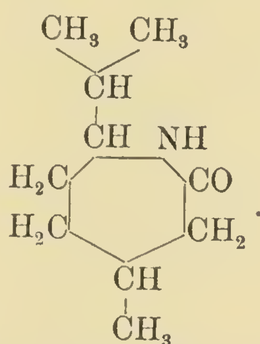
Pernitrosoverbindung des Menthonoxims: Angeli und Rimini

(G. **26**, II, 228 u. 511; B. **29** [1896], Ref. 1109; G. **30**, I, 600; vgl. auch Rimini, R. A. L. V, **9**, I, 212) lassen wie beim Kampferoxim salpetrige Säure auch auf Menthonoxim einwirken; es entsteht dabei eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$, welche mit konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung reagiert, jedoch wird angegeben, daß die neuen Verbindungen sehr veränderlich seien; beim Erhitzen mit Kali und etwas Wasser auf 220—230° entsteht neben anderen Säuren Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$ (Wallach, A. **296**, 126).

Tutin und Kipping (Soc. **85** [1904], 65) gewinnen durch Reduktion der Oxime aus l- und d-Menthon Basen, welche nicht optische Antipoden sind (vgl. Originalarbeit und weiter unten).

Weitere Derivate des Menthonoxims.

Menthonisoxim und seine Derivate. Die Umlagerung der Menthonoxime in Isoxime kann theoretisch in verschiedenem Sinne vor sich gehen (vgl. Beckmann und Mehrländer, A. **289**, 388), je nachdem man die Sprengung des Ringes und die Einschiebung der NH-Gruppe annimmt, wie ohne weiteres verständlich ist. Es ist zweifellos, daß auch bei diesem Invertierungsvorgange die Reaktion nicht in einem Sinne verläuft, jedoch dürfte dem Hauptreaktionsprodukt, dem Menthonisoxim, folgende Konstitution zukommen:

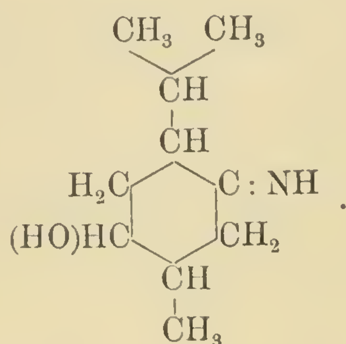


Über die erste Darstellung dieser Verbindung mittels PCl_5 bzw. konz. H_2SO_4 vgl. Mehrländer (Diss. Leipzig **1887**) sowie, Beckmann und Mehrländer (B. **20** [1887], 1508).

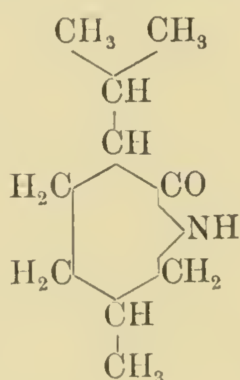
Wallach (A. **277**, 156) stellt das Isoxim dar, indem er je 10 g Menthonoxim vom Smp. 59° in 75 ccm Chloroform löst und 1 Mol. PCl_5 einträgt usw.; Smp. 119—120°, Sdp. 295°, $[\alpha]_D = -52{,}25°$, gesättigt. Das salzsaure Salz $C_{10}H_{18}:NOH \cdot HCl$ schmilzt bei 91—93°.

Wallach (A. **278**, 304) isomerisiert das Menthonoxim, indem er 20 g Menthonoxim (Smp. 59°) in 40 ccm mit Eis gekühlter H_2SO_4 einträgt usw. — Eine Base $C_{20}H_{35}ClN_2$ erhält Wallach (a. a. O., S. 305), indem er das Isoxim in Chloroformlösung mit einem Molekül PCl_5 in Berührung bringt usw.; Smp. 59—60°. Das Chlorhydrat $C_{20}H_{35}ClN_2 \cdot 2HCl$ bildet ein schneeweißes Pulver, das Jodhydrat $C_{20}H_{35}ClN_2 \cdot 2HJ$ stark glänzende Kristalle; das Nitrat und Nitrit zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus, ganz unlöslich sind das hellgelbe Chromat und das tiefrote Permanganat, das Sulfat dagegen und das Acetat sind leicht löslich. —

Über die Reduktion der Base $C_{20}H_{35}ClN_2$ ev. zu $C_{20}H_{40}N_2$ vgl. WALLACH (A. **324**, 305). — WALLACH (A. **278**, 323) spricht sich über die Konstitution des Isoxims und der Base $C_{20}H_{35}ClN_2$ aus, wobei er annimmt, daß der Sechsring des Menthons intakt bleibt, und für das Isoxim ev. folgende Formel in Betracht zieht:



BECKMANN (A. **289**, 381) kommt auf seine früheren Untersuchungen zurück und erhält das Menthonisoxim vom Smp. 118° bzw. 120° aus dem l-Menthonoxim; es ist linksdrehend. Durch Einwirkung von PCl_5 auf d-Menthonoxim wird ein Menthonisoxim vom Smp. 88° erhalten, Drehungsvermögen pro 100 mm Säulenlänge der Lösung in einem Rohr bei 20° = −4,9°, während das Isoxim aus l-Menthonoxim − 8,1° drehte. Außer dem festen Isoxim entstehen flüssige Öle, die die gleiche Zusammensetzung haben. Das salzsaure Salz des Isoxims aus dem l-Menthonoxim schmolz bei 91° und war linksdrehend. A. a. O., S. 389 spricht alsdann BECKMANN seine Ansicht über die Isomerisierung aus, indem er eine Sprengung des Ringes annimmt und ev. folgende Formel in Betracht zieht:



(vgl. über weitere theoretische Erörterungen die Originalarbeit).

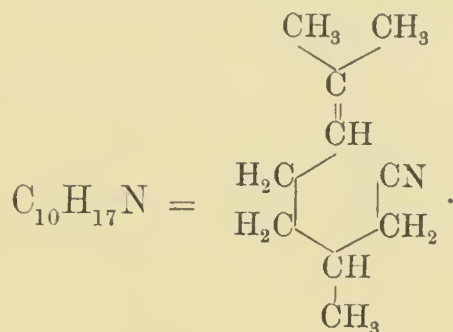
Schon BREDT (B. **26**, 3054; A. **289**, 15) hatte für die Kampfolennitrilbildung aus dem Kampferoxim eine Zwischenschiebung der NH-Gruppe angenommen.

WALLACH (A. **309** [1899], 1) schließt sich alsdann der von BREDT bzw. BECKMANN geäußerten Ansicht an und faßt die Isoxime ebenfalls als cyklische Ketoimine, als Laktame, auf. — In der nächsten Arbeit (A. **312**, 176) kommt WALLACH auf die Umlagerung zurück, namentlich auch auf die durch Reduktion dieser Isoxime erhaltenen Resultate. Zur Umlagerung der Oxime in Isoxime selbst ist zu bemerken, daß man am besten konz. Schwefelsäure, die mit etwas Eisessig oder Wasser verdünnt werden muß, verwendet. Ferner stand bis dahin nicht fest, an welcher Stelle die Zwischenschiebung des NH statthat; es gelingt WALLACH nachzuweisen,

daß sie zweifellos zu einem großen Teil zwischen C_3 und C_4 vor sich geht. In der darauffolgenden Arbeit (A. **324**, 301) bespricht WALLACH die Reduktion der Isoxime, wobei er zwei Basen, eine sauerstofffreie und eine sauerstoffhaltige, erhält.

Das P-Menthonisoxim, Smp. 119—120°, $[\alpha]_D = - 55{,}33°$, stellt MARTINE (A. ch. VIII, **3**, 49; C. **1904**, II, 1045) dar: es ist identisch mit dem gewöhnlichen Menthonisoxim.

Derivate, die durch Aufspaltung und Wasserentziehung aus Menthonisoxim entstehen: Menthonitril und seine Derivate:



WALLACH (A. **277** [1893], 157) gewinnt das Menthonitril zuerst direkt aus dem Menthonoxim durch gelindes Erwärmen mit P_2O_5: Sdp. 220—222°, $d_{21} = 0{,}8655$, $n_D = 1{,}45609$, ungesättigt; durch Reduktion entsteht aus ihm eine Base vom Sdp. 210—215°. Gleichzeitig wird erwähnt, daß sich auch das Isoxim in dieses Nitril umwandeln läßt. In der nächsten Abhandlung (A. **278**, 308) gibt W. eine andere Darstellungsweise für das Menthonitril an, indem er 30 g Menthonisoxim in 80 ccm Chloroform löst und die Lösung mit 45 g Pl_5 versetzt usw.: Sdp. 225—226°, $d_{20} = 0{,}8365$ bzw. 0,8355, $n_D = 1{,}44506$ bzw. 1,44406, M. R. = 48,04 bzw. 48,01, während sich für $C_{10}H_{17}N$⌈ M. R. = 46,48 berechnet. Das Säureamid $C_9H_{17}CO \cdot NH_2$ wird durch Verseifung des Nitrils mittels Natriumalkoholat gewonnen; es schmilzt bei 105—106° und ist dem Menthonoxim isomer. Menthocitronellsäure (Menthonensäure) $C_9H_{17}COOH$ wird durch vollständige Verseifung des Nitrils bzw. des Amids erhalten; Öl. Über die Darstellung dieser Decylensäure aus Amidodecylsäure (WALLACH, A. **312**, 199) s. weiter unten. Menthocitronellylamin $C_{10}H_{19}NH_2$, durch Reduktion des Nitrils mittels Natrium und Alkohol dargestellt; Sdp. 207—208°, d_{20} = 0,8075, $n_{D_{20}} = 1{,}45$, M. R. = 51,58, während sich für $C_{10}H_{21}N$⌈ M. R. = 51,69 berechnet; $\alpha_D = + 1° 10'$ (1 dcm-Rohr). Es liefert ein schwerlösliches saures Oxalat $C_{10}H_{21}N \cdot C_2O_4H_2 + {}^1/_2\, H_2O$, sein Chlorhydrat $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$ kristallisiert ebenfalls gut und das daraus erhältliche Chloroplatinat $(C_{10}H_{21}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das Oxamid $(C_{10}H_{19}NH \cdot CO)_2$ schmilzt bei 82—83°. — Eine Base $C_{10}H_{23}ON$ vom Sdp. 252—255° entsteht ebenfalls bei der Reduktion des Nitrils. — Menthocitronellol $C_{10}H_{19}OH$ wird aus dem Menthocitronellylaminoxalat und Natriumnitrit gewonnen; es erinnert im Geruch deutlich an Rosen und hat $Sdp._7$ = 95—105°, $d_{20} = 0{,}8315$, $n_D = 1{,}44809$, $[\alpha]_D = + 2{,}008°$. — Als Nebenprodukt tritt bei der Darstellung des Mentho-

citronellols ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ auf, Sdp. 153—156°, d_{15} = 0,7545, $n_{D_{15}}$ = 1,4345, M.R. = 47,67, während sich für $C_{10}H_{18}|\overline{^{2}}$ = 47,34 berechnet. — Menthocitronellal $C_{10}H_{18}O$ entsteht bei der Oxydation des Menthocitronellols mit Chromsäure; es besitzt intensiven Apfelsinengeruch. — Zum Schluß dieser Abhandlung kommt WALLACH zu dem Ergebnis, daß die erhaltenen Verbindungen wohl große Ähnlichkeit mit den Gliedern der Citronellolreihe haben, aber nicht identisch mit denselben sind.

Die nächste Veröffentlichung WALLACHS über das Menthonitril (A. **296**, 120) betrifft zunächst die Menthocitronellsäure (Menthonensäure, Decylensäure); man gelangt am schnellsten zu dieser Säure, wenn man das Nitril mit Natriumalkoholat in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 120° erhitzt; Sdp. 257—261°, d_{20} = 0,918, n_D = 1,45109. Durch Oxydation wird wahrscheinlich β-Methyladipinsäure erhalten. Es werden dann die Eigenschaften der Glieder der Menthocitronellolreihe mit denen der Citronellolreihe verglichen.

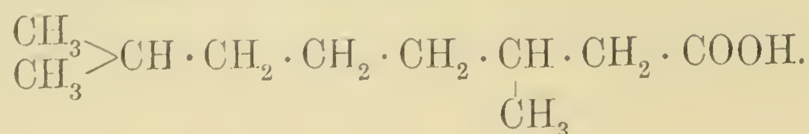
	Menthonitril	Citronellnitril	
Siedepunkt	225—226°	94° bei 14 mm	(SEMMLER, B. **26**, 2251; A.
	225—228°	229—231°	(WALLACH) **296**, 124)
d_{20}	0,8365	0,8645	(SEMMLER)
	0,8370	0,8560	(WALLACH)
n_D	1,44506	1,4545	(SEMMLER)
	1,44366	1,4501	(WALLACH)
$\alpha_D \left(\begin{matrix} l = 1\ \text{dm} \\ t = 12^0 \end{matrix}\right)$	−11,493°	−6,243°	(WALLACH)

	Menthocitronellsäureamid	Citronellsäureamid
$Sdp._{12}$	165—167°	165—167°
Smp.	104—105°	82—83°
Pol. in 8,742%iger ätherischer Lösung $\left(\begin{matrix} l = 1\ \text{dm} \\ t = 13^0 \end{matrix}\right)$	α_D = + 0° 25,6′	in 8,784%iger ätherischer Lösung $\left(\begin{matrix} l = 1\ \text{dm} \\ t = 13^0 \end{matrix}\right)$ α_D = + 0° 24,8′

	Menthocitronellsäure	Citronellsäure	
Siedepunkt	257—261°	257°	(SEMMLER, B. **29**, 905)
d	0,9180	0,9308	(„ „)
n_D	1,45109	1,4545	(„ „)

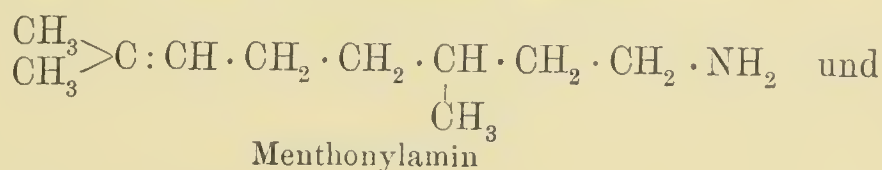
	des Menthocitronellals	des Citronellals
Naphtocinchoninsäure	Smp. 214—215°	225°
Semicarbazon	Smp. 89°	82,5° (aktiv)
		96,0° (inaktiv) —

Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$ aus Menthonoxim:

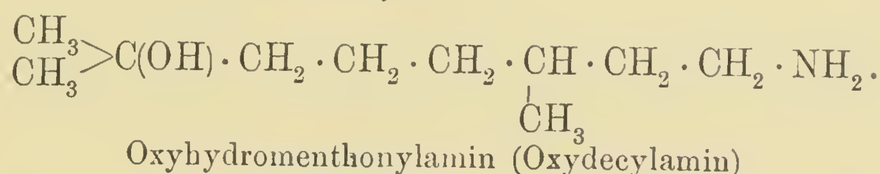


WALLACH (A. **278**, 312; A. **296**, 126) gewinnt diese Säure, indem er je 10 g Menthonoxim mit 10 g festem Kalihydrat und 2 ccm Wasser 1 Stunde lang auf 220—230° erwärmt usw.; Sdp. 249—251°, $d = 0,905$, $n_D = 1,4373$, M. R. = 49,82, während sich für $C_{10}H_{20}O_2$ M. R. = 49,84 berechnet. Das Decylsäureamid $C_{10}H_{21}ON$ schmilzt bei 108—109°. Außerdem scheint bei dieser Aufspaltung des Menthonoxims durch Kalihydrat eine Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3$ zu entstehen.

Bei der Reduktion des Menthonitrils hatte WALLACH (A. **278**, 313 und 315) zwei Basen isoliert, $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$ und $C_{10}H_{20} \cdot OH \cdot NH_2$, denen folgende Konstitutionsformeln zugeschrieben wurden:

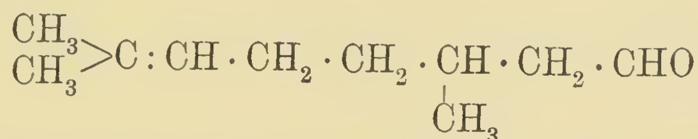


Menthonylamin



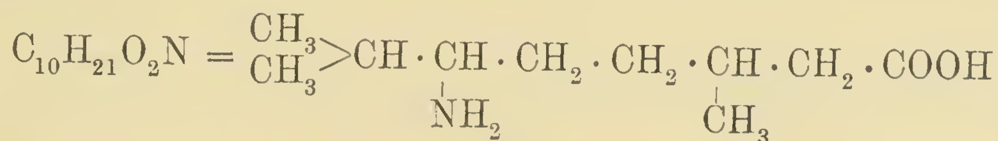
Oxyhydromenthonylamin (Oxydecylamin)

Aus dem Menthonylamin entsteht mittels salpetriger Säure das Menthocitronellol $C_{10}H_{19} \cdot OH$, aus dem Oxyhydromenthonylamin das Dimethyloktylenglykol $C_{10}H_{22}O_2$ oder Dimethyl-(2, 6)-oktandiol-(2, 8), Sdp.$_{19}$ = 153—156°; beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure spaltet es leicht Wasser ab und geht in einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$, Sdp.$_{15}$ = 108—113° über, der nach WALLACH mit Menthocitronellol identisch ist. — Für das Menthocitronellal



findet W. (a. a. O., S. 131): Sdp.$_{16}$ = 86—88°, bei Atmosphärendruck um 200°, $d_{20} = 0,8455$, $n_{D_{20}} = 1,43903$, M. R. = 47,92, ber. für $C_{10}H_{18}O$|= M. R. = 47,92.

Derivate, die durch Aufspaltung unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasser aus Menthonisoxim entstehen. Amidodecylsäure

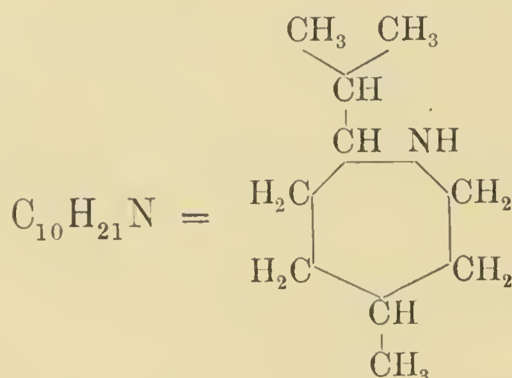


wird nach WALLACH (A. **312** [1900], 199) gebildet, wenn man Menthonisoxim mit der dreifachen Menge 50 %iger Salzsäure kurze Zeit auf 160° erhitzt; sie schmilzt bei 194—195°, ist kaum lösl. in kaltem Alkohol und Äther, jedoch lösl. in Wasser. Beim Schmelzen verliert die Amidosäure Wasser unter Ringschluß, wobei das Isoxim zurückgebildet wird; die Benzoylverbindung $C_9H_{18}{<}^{NH \cdot COC_6H_5}_{COOH}$ schmilzt bei 227—228°, der Äthylester $C_9H_{18}{<}^{NH_2}_{CO_2C_2H_5}$ schmilzt bei 50—53° und siedet unter 12 mm Druck bei

136—137°. Beim Behandeln des Chlorhydrats der Amidodecylsäure mit Natriumnitrit entsteht Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp. 257—259°, $d_{20} = 0{,}92$, $n_{D_{20}} = 1{,}4496$, M. R. = 49,62, berechnet für $C_{10}H_{18}O_2|^{=}$ = 49,44; ihr Amid schmilzt bei 104—105°. Diese Decylensäure aus Amidodecylsäure ist identisch mit der Decylensäure aus Menthonitril. — Außerdem bildet sich bei der Behandlung des Chlorhydrats der Amidodecylsäure mit Natriumnitrit eine Säure $C_{10}H_{20}O_3$, die wahrscheinlich identisch ist mit derjenigen Alkoholsäure, welche durch Reduktion der Oxymenthylsäure gewonnen wird (vgl. Oehler, B. **29**, 29 und v. Baeyer, B. **32**, 3621).

Derivate, die durch Reduktion des Menthonisoxims entstehen. Wallach hat festgestellt, daß bei der Reduktion der Isoxime mittels Na und Alkohol die Ketogruppe entweder nur zur Alkohol- oder ganz zur CH_2-Gruppe reduziert wird, auch kann Ringsprengung stattfinden und es können dabei Basen der aliphatischen Reihe entstehen; am besten verwendet man zur Reduktion Amylalkohol. Je nach dem Ringsystem und der sonstigen Konstitution des Moleküls bildet sich bald die sauerstoffhaltige, bald die sauerstofffreie Base, auch Zeit und Temperatur spielen hierbei eine Rolle.

Die sauerstofffreie Base aus Menthonisoxim



wird (A. **324**, 301) durch Reduktion von Menthonisoxim mit Natrium und Amylalkohol gebildet; Sdp. 200—205°. Das Platindoppelsalz $(C_{10}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ schmilzt bei 180°; durch erschöpfende Behandlung der Base mit Jodmethyl entsteht das Ammoniumjodid $C_{12}H_{26}JN$, das ein Goldsalz $C_{12}H_{26}ClN \cdot AuCl_3$ vom Smp. 114° liefert.

Oxybase aus Menthonisoxim $C_{10}H_{21}ON$ oder $C_{10}H_{23}ON$. Wallach (a. a. O., S. 303) erhält außer der Base $C_{10}H_{21}N$ auch eine Base, die nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, $Sdp._{10}$ = 140—142° hat und deren Benzoylverbindung bei 109° schmilzt.

Zur Aufspaltung des Menthonisoxims unter Bildung des Nitrils usw. ist zu bemerken, daß die doppelte Bindung von C_4 aus nach C_8 oder nach C_5 hin verschoben werden kann. Wir wissen, daß im allgemeinen tertiäre Wasserstoffatome leichter abgespalten werden als sekundäre, daß demnach für das Menthonitril, die Menthocitronellsäure, das Menthocitronellol usw. eine Konstitution angenommen werden muß, die dem Terpinolentypus des Citronellols gleichkommt (vgl. Bd. I Citronellol). Jedoch ist nicht anzu-

nehmen, daß die Reaktion so einheitlich verläuft, sondern das Menthonitril, das Menthocitronellol usw. dürften auch von den anderen Isomeren enthalten. Über die Formeln der Derivate des Menthonitrils usw. vgl. die Tabelle des Menthons.

Menthylamine.

Aus dem Menthon lassen sich die Menthylamine gewinnen, indem man entweder die verschiedenen Menthonoxime mittels Natrium und Alkohol reduziert, oder indem man das Keton mit Ammoniumformiat nach der LEUCKARTschen Methode im Einschmelzrohr behandelt (vgl. auch WALLACH, A. **343** 67). Man erhält nach diesem Verfahren verschiedene Menthylamine; die Verschiedenheit wird dadurch vermehrt, daß man von verschiedenen Menthonen ausgehen kann. Die übrigen Reduktionsmethoden, wie Zinn und Salzsäure, haben geringere Bedeutung (vgl. MORIYA, Soc. **1881**, 77; jedoch liegt hier wahrscheinlich auch eine ganz andere Base vor).

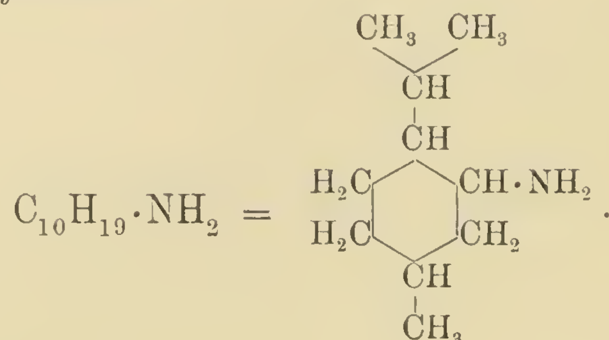
ANDRES und ANDREJEW (Ж. **1891**, 26; B. **24** [1891], Ref. 560) stellten aus dem Menthon des russischen Pfefferminzöls das Oxim dar und reduzierten es in siedender alkoholischer Lösung mittels Natrium. Das entstehende Menthylamin $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$ ging unter 752 mm Druck bei 204° über und hatte $d_0 = 0{,}8685$, an der Luft verwandelte es sich allmählich in kristallisiertes Karbonat; das Platinchloriddoppelsalz kristallisierte aus heißem Wasser in goldgelben Blättchen. Vgl. ferner ANDRES und ANDREEF (B. **25** [1892], 619); A. und A. gehen von kristallisiertem l-Menthonoxim aus; sie finden für das Menthylamin $[\alpha]_D = -33{,}6°$. Aus dem d-Menthon wurde ebenfalls das Oxim dargestellt und hieraus durch Reduktion ein Menthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$ gewonnen mit Sdp. 206—207°, $[\alpha]_D = -9{,}26°$, $d_{20/20} = 0{,}8560$, $d_{0/0} = 0{,}8749$. „Nach diesen wenigen Versuchen scheinen zwischen diesen beiden Menthylaminen ähnliche Isomerieverhältnisse, wie bei den Menthonen obzuwalten."

WALLACH (B. **24** [1891], 3992) stellt Menthylamin $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$ dar, indem er je 5 g Menthon mit 6 g Ammoniumformiat einige Stunden lang auf 190—200° erhitzt, wobei die Formylverbindung des Amins entsteht. Die aus letzterer freigemachte Base siedet konstant von 208—209° und hat $d_{20} = 0{,}862$, $n_D = 1{,}46058$; ihr Nitrit und Sulfat sind sehr löslich usw., die Acetylverbindung schmilzt bei 160—161° und das salzsaure Salz sublimiert, ohne wesentliche Mengen von Chlorammonium abzuspalten.

In der nächsten Abhandlung (B. **25** [1892], 3313) führen WALLACH und KUTHE aus, daß die von ANDRES und ANDREJEW aus l-Menthonoxim gewonnene Base und die mittels des Ammoniumformiats aus Menthon dargestellte verschiedene Eigenschaften besitzen, vor allen Dingen entgegengesetzt polarisieren, aber nicht optische Antipoden sind. — Wie oben auseinandergesetzt wurde, enthält das Menthon zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Bei der Reduktion des Oxims zum Amin wird ein drittes

asymmetrisches Kohlenstoffatom geschaffen, so daß sich die Anzahl der optischen Isomeren noch erhöht. Theoretische Erörterungen über die optische Drehung der verschiedenen Menthylamine siehe bei WALLACH (A. **276**, 296).

l-Menthylamin

$C_{10}H_{19}\cdot NH_2$ = 

Diese Base wurde bereits von ANDRES und ANDREJEW (vgl. oben) dargestellt. WALLACH (A. **276**, 300) betont, daß man, wenn bei der Reduktion absoluter Alkohol verwendet wird, 90—92% Ausbeute erhält. Vgl. auch „Nachrichten der Königl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen" vom 5. März **1892**, S. 217 und 233, sowie WALLACH und KUTHE (B. **25**, 3313). Das l-Menthylamin siedet analog dem d-Menthylamin, auch sind die sonstigen physikalischen Daten beider Amine bis auf die Drehung wenig voneinander unterschieden. Der l-Menthylphenylsulfoharnstoff $CS<^{NHC_{10}H_{19}}_{NHC_6H_5}$ schmilzt bei 135°, das l-Benzylidenmenthylamin $C_{10}H_{19}N:CHC_6H_5$ bei 69—70°, das l-o-Oxybenzyliden-menthylamin $C_{10}H_{19}\cdot N:CHC_6H_4OH$ bei 56—57°. — Über weitere Derivate des l-Menthylamins vgl. auch WALLACH und WERNER (Nachr. d. Königl. Ges. Wiss. Göttingen **1897**, 304; C. **1898**, I, 570). In letzterer Abhandlung wird die Isomerie des l-Menthylamins aus l-Menthonoxim und des d-Menthylamins aus Menthon und Ammoniumformiat auf cis-trans-Isomerie zurückgeführt. Aus l-Menthylamin entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure ziemlich glatt festes, gewöhnliches l-Menthol, während d-Menthylamin fast ausschließlich Menthen gibt. Beide Basen reagieren mit CH_3J und bilden das l-Menthyltrimethylammoniumjodid $C_{10}H_{19}N\cdot(CH_3)_3\cdot J$, Smp. 190°, und das d-Menthylammoniumjodid, Smp. 160—161°. Die aus diesen Jodiden mit feuchtem Silberhydroxyd darstellbaren Ammoniumbasen zerfallen bei der Destillation nach der Gleichung: $C_{10}H_{19}\cdot N\cdot(CH_3)_3\cdot OH = C_{10}H_{18} + H_2O + N(CH_3)_3$. Das Menthen aus l-Menthylamin hat $d = 0{,}811$, $[\alpha]_D = +89{,}307°$; $n_D = 1{,}45209$, gibt aber im Gegensatz zu dem Menthen aus der d-Ammoniumbase und dem aus dem d-Menthylamin mit Natriumnitrit gewonnenen Menthen kein festes Nitrosochlorid. — Ferner werden sekundäre Amine und deren Nitrosoverbindungen aus dem l-Menthylamin dargestellt: das Menthylmethylnitrosamin $C_{10}H_{19}—N<^{CH_3}_{NO}$ ist flüssig, $Sdp._{20} = 145—146°$, das Menthyläthylnitrosamin $C_{10}H_{19}—N<^{C_2H_5}_{NO}$ schmilzt bei 52—53° und hat $Sdp._{20} = 153—156°$, das Menthyl-n-propyl-

nitrosamin $C_{10}H_{19}\cdot N<^{C_3H_7}_{NO}$ ist flüssig und siedet unter 20 mm Druck von 159—161°, das Menthyl-i-butylnitrosamin $C_{10}H_{19}\cdot N<^{C_4H_9}_{NO}$ schmilzt bei 52—53° und hat Sdp.$_{20}$ = 160—161°; danach sind die Nitrosamine mit ungradem Kohlenstoffgehalt flüssig, die mit gradem fest. — Eine Zusammenstellung der Eigenschaften einzelner Derivate des l-Menthylamins mit jenen des d-Menthylamins s. später.

Über Methyl-l-Menthylnitrosamin $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot CH_3$ Sdp.$_{20}$ = 145—146°, vgl. WALLACH (A. **300**, 280).

Dimethyl-l-Menthylamin $C_{12}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_3)_2$ (TSCHUGAEFF, Ж. **34**, 612; C. **1902**, II, 1238): $d_{20/4}$ = 0,8465, $[\alpha]_D = -58,66°$.

Trimethyl-l-Menthylammoniumjodid $C_{13}H_{28}JN = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_3)_3J$ (WALLACH, A. **300**, 281): Smp. 190°. Die mit feuchtem Ag_2O hieraus dargestellte Base zersetzt sich bei der Destillation in Menthen und Trimethylamin.

Äthyl-l-Menthylamin $C_{12}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot C_2H_5$ erhält KISHNER (Ж. **27**, 524), indem er 50 g l-Menthylamin mit 50 g C_2H_5J und 200 g Alkohol mehrere Stunden hindurch kocht; Sdp. 222—224°, $d_{20/4}$ = 0,8448, $[\alpha]_D = -83,44°$. Das Chlorhydrat $C_{12}H_{25}N\cdot HCl + H_2O$ schmilzt bei 193,5°, $[\alpha]_D = -42,43°$ (19,8 g in 100 ccm Wasser); $C_{12}H_{25}N\cdot HCl\cdot HgCl_2$: Smp. 158°, $C_{12}H_{25}N\cdot HNO_2$: Smp. 113—115°, $C_{12}H_{25}N\cdot HNO_3$: Smp. 142 bis 143°, das Nitrosoderivat $C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$ bildet bei 49—50° schmelzende Nadeln. WALLACH (A. **300**, 280) findet für das letzte Derivat Smp. 52—53°, Sdp.$_{20}$ = 153—156°.

Diäthylmenthylamin $C_{14}H_{29}N = C_{10}H_{19}\cdot N(C_2H_5)_2$ (KISHNER): Sdp.$_{744}$ = 240,5—241°, d_{20} = 0,8487, $[\alpha]_D = -114,8°$; beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht daraus Nitrodiäthylmenthylamin.

n-Propyl-l-Menthylnitrosamin $C_{13}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot C_3H_7$ (WALLACH): Sdp.$_{20}$ = 159—161°.

Dipropylmenthylamin $C_{16}H_{33}N = C_{10}H_{19}\cdot N(C_3H_7)_2$ (TSCHUGAEFF) aus l-Menthylamin und n-Propyljodid mittels konz. wäßriger Kalilauge dargestellt: $d_{20/4}$ = 0,8490, $[\alpha]_D = -130,75°$.

Di-n-butylmenthylamin $C_{18}H_{37}N = C_{10}H_{19}\cdot N(C_4H_9)_2$ (TSCH.): $d_{20/4}$ = 0,8494, $[\alpha]_D = -114,35°$.

Isobutyl-l-Menthylnitrosamin $C_{14}H_{28}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot C_4H_9$ (W.): Smp. 52—53°, Sdp.$_{20}$ = 160—161°.

l-Menthylcarbamid $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (W.): Smp. 134—136°.

l-Menthylphenylcarbamid $C_{17}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (W.): Smp. 140—141°.

l-Dimenthylthioharnstoff $C_{21}H_{40}N_2S = (C_{10}H_{19}\cdot NH)_2CS$ (v. BRAUN und RUMPF, B. **35**, 832) durch Vereinigung von Menthylsenföl mit Menthylamin erhalten: Smp. 200°.

l-Menthylsenföl $C_{11}H_{19}SN = C_{10}H_{19}N\cdot CS$ (v. B. u. R.): Sdp.$_{12}$ = 138°.

Äthylmenthylformamid $C_{13}H_{25}ON = C_{10}H_{19} \cdot N(C_2H_5) \cdot CHO$ (KISHNER): Sdp. 293—294°.

TSCHUGAEFF (Ж. **34**, 606; C. **1902**, II, 1238) gibt für l-Menthylamin an (KISHNER) $d_{20/4} = 0{,}8562$, $[\alpha]_D = -36{,}15°$, $[M]_D = -56{,}03°$; Dimethylmenthylamin $d_{20/4} = 0{,}8465$, $[\alpha]_D = -58{,}66°$, $[M]_D = -107{,}35°$; Diäthylmenthylamin (KISHNER) $d_{20/4} = 0{,}8487$, $[\alpha]_D = -114{,}80°$, $[M]_D = -242{,}20°$; Dipropylmenthylamin $d_{20/4} = 0{,}8490$, $[\alpha]_D = -130{,}75°$, $[M]_D = -312{,}50°$; Dibutylmenthylamin $d_{20/4} = 0{,}8494$, $[\alpha]_D = -114{,}35°$, $[M]_D = -305{,}30°$; Äthylmenthylamin (KISHNER) $d_{20/4} = 0{,}8448$, $[\alpha]_D = -83{,}45°$, $[M]_D = -152{,}71°$.

TSCHUGAEFF (Ж. **35**, 1116; C. **1904**, I, 1347) reduziert Menthenbisnitrosochlorid mit Natrium in alkoholischer Lösung direkt zu l-Menthylamin, Sdp. 208°, $d_{20/4} = 0{,}8612$, $[\alpha]_D = -38{,}44°$.

d-Menthylamin $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$ wird zuerst von WALLACH (B. **24**, 3992) erwähnt: Sdp. 208—209°, $d_{20} = 0{,}862$, $n_D = 1{,}46058$; seine Acetylverbindung $C_{10}H_{19} \cdot NHCOCH_3$ schmilzt bei 160—161° usw. Vgl. WALLACH und KUTHE (B. **25**, 3313 und Nachr. der Königl. Ges. Wiss. Götting. 5. März **1892**, S. 217 u. 233). — Ausführlich werden die Derivate von WALLACH (A. **276**, 306) beschrieben. Folgende Tabelle S. 319 ermöglicht einen Vergleich der Derivate des l- und d-Menthylamins.

Über d-Menthylamin(cis)-(d)-Menthylamin vgl. auch WALLACH (A. **300**, 283): Sdp. 207—208°, $d = 0{,}857$, $n_D = 1{,}45940$, ferner KISHNER (Ж. **31**, 894; C. **1900**, I, 653): $d_{20/0} = 0{,}8589$, $[\alpha]_D = +14{,}87°$; aus bromiertem d-Menthylamin bildet sich bei Einwirkung von Ag_2O Menthazin (vgl. dieses).

Trimethyl-d-Menthylammoniumjodid $C_{13}H_{28}NJ = C_{10}H_{19}N-(CH_3)_3J$ (W.): Smp. 160°; aus diesem Jodid entsteht mit feuchtem Ag_2O eine Base, die bei der Destillation Menthen und Trimethylamin liefert.

d-Dimenthylamin $C_{20}H_{39}N = (C_{10}H_{19})_2NH$ (KISHNER): $Sdp._{45} = 220$ bis 222°.

d-Menthylphenylcarbamid $C_{17}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (MEZ, Z. für Kryst. **35**, 242): tetragonale Tafeln und Pyramiden. WALLACH (A. **300**, 284) findet dafür den Smp. 178,5—179°. —

Tertiäres Menthylamin erhält v. BAEYER (B. **26**, 2270) durch Vermischen des aus Menthen erhaltenen tertiären Menthenjodids oder -bromids mit Silbercyanat und Verseifen des dabei entstandenen Öles mit Ätzkali. Ausbeute an Menthylamin beträgt ca. 10%: Chlorhydrat, Smp. 205°, Chloroplatinat, Smp. 235° unter Zersetzung, Phenylsulfoharnstoff, Smp. 118—119°, Benzoylverbindung, Smp. 154,5°.

Das P-Menthonoxim wird von MARTINE (A. ch. VIII, **3**, 49; C. **1904**, II, 1045) reduziert; dieses gibt dasselbe l-Menthylamin, das WALLACH erhalten hat, ebenso entsteht d-Menthylamin aus dem P-Menthon durch Behandlung mit Ammoniumformiat. Es werden die Formyl-, Acetylverbindungen, die Chorhydrate usw. dargestellt. Das Pikrat des P-Menthylamins schmilzt bei 168—169°, das gewöhnliche l-Menthylaminpikrat schmilzt bei 169 bis 170°. Danach zeigen die Menthylamine und die P-Menthylamine und

	l-Menthylamin	d-Menthylamin
Chlorhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$	Smp. über 280°, in Äther unlösl.	Smp. 189°, in Äther lösl.
Bromhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HBr$	zersetzt sich oberhalb 200°	schmilzt bei 224° unter Zersetzung
Jodhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HJ$	„ „ „ „	schmilzt bei 270° unter Zersetzung
Formyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot CHO$	Smp. 101—102°, in Äther und Ligroin leichtlösl.	Smp. 117—118°, in Äther und Ligroin schwerl.
Acetyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$	Smp. 145°	Smp. 168°
Propionyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_2H_5$	Smp. 89°, in Essigäther ll.	Smp. 151°, in Essigäther schwerl.
Butyryl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_3H_7$	Smp. 80°, in Ligroin ll.	Smp. 106°, in Ligroin unl.
Benzyliden-Menthylamin $C_{10}H_{19}N : CHC_6H_5$	Smp. 69—70°	Smp. 42—43°
Ortho-Oxybenzyliden-Menthylamin $C_{10}H_{19}N : CHC_6H_4OH$	Smp. 56—57°	Smp. 96—97°
Allyl-Menthylaminsulfoharnstoff $CS<^{NHC_{10}H_{19}}_{NHC_3H_5}$	flüssig	Smp. 110°
Phenyl-Menthylaminsulfoharnstoff $CS<^{NHC_{10}H_{19}}_{NHC_6H_5}$	Smp. 135°, in Methylalkohol ll.	Smp. 178—179°, in Methylalkohol schwerl.
$[\alpha]_D$	− 38,07°	+ 14,71°
d	d_7 = 0,860	d_8 = 0,866
Chlorhydrat $[\alpha]_D$	− 35,66°	+ 17,24°
Bromhydrat $[\alpha]_D$	− 29,23°	+ 13,83°
Jodhydrat $[\alpha]_D$	− 24,72°	+ 11,79°
Formylverbindung $[\alpha]_D$	− 76,44° (Essigäther) − 83,78° (Chloroform)	+ 50,89° (Essigäther) + 54,11° (Chloroform)
Acetylverbindung $[\alpha]_D$	− 76,27° (Essigäther) − 81,73° (Chloroform)	+ 44,71° (Essigäther) + 50,57° (Chloroform)
Propionylverbindung $[\alpha]_D$	− 67,26° (Essigäther) − 76,53° (Chloroform)	+ 40,45° (Essigäther) + 45,14° (Chloroform)
Butyrylverbindung $[\alpha]_D$	− 63,58° (Essigäther) − 72,10° (Chloroform)	+ 35,67° (Essigäther) + 40,59° (Chloroform)
Carbamid $C_{10}H_{19}NH \cdot CO \cdot NH_2$	Smp. 134—136°	Smp. 155—156°
Phenylcarbamid $C_{10}H_{19}NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$	Smp. 140—141°	Smp. 177—178°
freie Basen	Sdp. 209—210°	Sdp. 207—208°
d	0,860	0,857
n_D	1,46058	1,45940

deren Derivate keine besonders deutlichen Unterschiede; verdünnte Schwefelsäure spaltet das P-Menthonoxim wieder in seine Komponenten, verwandelt aber gleichzeitig einen Teil des P-Menthons in gewöhnliches Menthon.

Tutin und Kipping (Proc. **19**, 289; Soc. **85**, 65; C. **1904**, I, 374) untersuchen das durch Reduktion von l-Menthonoxim dargestellte Menthylamin, ebenso das durch Erhitzen von l-Menthon mittels Ammoniumformiat bereitete Menthylamin und stellen fest, daß das basische Reaktionsprodukt in beiden Fällen aus vier optisch isomeren Verbindungen besteht. T. und K. erklären diese Erscheinung durch Betrachtung der optischen Konfiguration des l-Menthons, welches, wie oben gezeigt wurde, leicht partielle Razemisierung erleidet, und durch Betrachtung der Reaktionen, durch welche die Basen gewonnen werden. Die vier entstehenden Isomeren sind Derivate des l-Menthons (— —) und des iso-l-Menthons; diese Basen sollen als l-Menthylamin, neo-l-Menthylamin, iso-l-Menthylamin (das bisherige Rechts-Menthylamin) und als iso-neo-l-Menthylamin bezeichnet werden. T. und K. wenden zur Trennung dieser Basen d-Bromkampfersulfosäure an wie bei den Hydrindaminen (Soc. **83**, 873; C. **1903**, I, 86 und II, 504) und Methylhydrindaminen (Soc. **83**, 918; C. **1903**, II, 41 und 505). Um die vier isomeren l-Menthylamine aus der rohen Base abzuscheiden, wurden ihre Chlorhydrate, d-Bromkampfersulfonate und d-Kampfersulfonate fraktioniert kristallisiert, auf gleiche Weise ihre Formylderivate. Es gelang so, das l-Menthylamin glatt zu isolieren. Die drei andern Isomeren wurden durch Anwendung der fraktionierten Kristallisation der Benzoylderivate getrennt. Die Eigenschaften der einzelnen Basen ergeben sich aus folgender Tabelle, indem die spezifische Drehung der Salze in wäßriger Lösung, die der Benzoylderivate in Chloroformlösung bestimmt wurde.

	l-Base		neo-l-Base		iso-l-Base		iso-neo-l-Base	
	Smp.	$[\alpha]_D$	Smp.	$[\alpha]_D$	Smp.	$[\alpha]_D$	Smp.	$[\alpha]_D$
d-Bromkampfersulfonat	206°	+43,2°	70—75° (?)	—	166°	+65°	—	—
d-Kampfersulfonat	158°	−5,3°	188°	+11,8°	177°	+21,7°	—	—
Benzoylderivat	156°	−61,9°	128°	−17,4°	121°	+22,7°	104°	−3,8°

Über Menthylbromamin $C_{10}H_{19} \cdot NHBr$ vgl. Kishner (Ж. **27**, 538); das Menthyldibromamin $C_{10}H_{19}NBr_2$ wurde von K. erhalten beim Eintragen von Brom in ein abgekühltes Gemisch von Menthylamin und überschüssige Kalilauge: rotbraunes, dickes Öl. Behandelt man diese Verbindung mit Silberoxyd, so entsteht Menthonmenthylhydrazon $C_{10}H_{18}:N \cdot NHC_{10}H_{19}$ (vgl. unten).

Über die Wirkung von Ag_2O auf Brommenthylamin und von NH_2OH auf l-Dibrommenthylamine s. KISHNER, J. pr. II, **52**, 424, 426. Über die Einwirkung von Brom und Ag_2O auf d-Brommenthylamin vgl. KISHNER, J. pr. II, **64**, 120, 125.

Zum Verständnis dieser verschiedenen Menthylamine sei erwähnt, daß wir zwar von reinem l-Menthon ausgehen, daß aber das l-Menthon selbst zweifellos in seinem Kohlenstoffatom 4 leicht razemisiert wird, indem die cis-Stellung in die trans-Stellung oder umgekehrt übergeht. Wir wissen, daß diese Razemisierung nach BECKMANN sowohl durch Säuren, als auch Alkalien bewirkt werden kann. Es ist nun nicht ausgeschlossen, daß bei der stark alkalischen Reaktion während der Darstellung des l-Menthonoxims eine derartige Razemisierung vor sich geht, so daß wir dabei zum Isomenthon kommen. Dem d-Menthon sowohl, als Iso-Menthon würden nun zwei optisch aktive Menthylamine entsprechen, wenn wir von der optischen Aktivität des Kohlenstoffatoms 3 absehen, welches beim Übergang in das Amin ebenfalls asymmetrisch wird. Hierdurch müssen natürlich zwei neue Amine entstehen, je nachdem C_3 nach links oder rechts dreht, so daß im ganzen vier l-Menthylamine bzw. Isomenthylamine denkbar sind. Selbstverständlich sind durch Razemisierung noch weitere Formen möglich.

Semicarbazone des Menthons $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}NNHCONH_2$. Die verschiedenen physikalisch isomeren Menthone werden Semicarbazone liefern, die sich durch ihren Schmelzpunkt usw. unterscheiden dürften. WALLACH (B. **28** [1895], 1963) gibt den Smp. des Menthonsemicarbazons zu 184° an (wahrscheinlich l-Menthon).

BECKMANN (A. **289**, 366) stellt das l-Menthonsemicarbazon dar und findet den Smp. der erhaltenen Nädelchen zu 178°, $\alpha_D = -3{,}67°$ (10%ige Lösung in Eisessig bei 100 mm Säulenlänge); die langsamer sich bildende d-Menthonverbindung zeigte unter denselben Verhältnissen $\alpha_D = -3°$. Ein Gemisch beider Semicarbazone hat den Smp. 175°. B. ist der Meinung, daß bei der Bildung der Semicarbazone ev. Atomverschiebung statthat und stets dasselbe Semicarbazon entsteht.

FLATAU und LABBÉ (Bl. III, **19** [1898], 788) machen Angaben über die Semicarbazone der verschiedenen Menthone. 1. Menthon-α (menthone naturelle), künstlich nach der Methode von ATKINSON und YOSHIDA dargestellt (Sdp. 206,5—207°); das Semicarbazon hat den Smp. 180°. 2. n-Menthon, nach der Methode von BECKMANN dargestellt; sein Semicarbazon schmilzt bei 184—184,5°, 3. Menthon des Bourbon-Geraniumöls; dieses liefert ein Semicarbazon vom Smp. 179,5°.

RIMINI (R. A. L. V, **9**, I, 212; C. **1900**, I, 1026) gewinnt das Semicarbazon aus der Pernitrosoverbindung und gibt den Smp. zu 192—193° an (vgl. auch WALLACH, A. **300**, 285).

BARBIER und BOUVEAULT (C. r. **122**, 738) und BOUVEAULT (Bl. III, **23**, 463) geben für das Semicarbazon des Umlagerungsprodukts aus dem Rhodinal den Smp. 186—187° an.

MARTINE (A. ch. VIII, **3** [1904], 49; C. **1904**, II, 1043) findet als Smp.

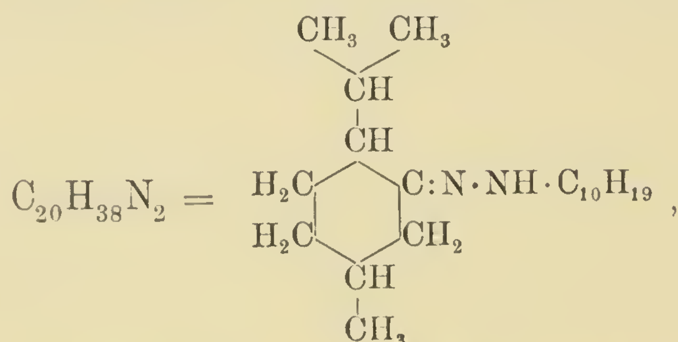
des Semicarbazons des P-Menthons zu 177°, während er jenen des Semicarbazons des gewöhnlichen Menthons zu 187—188° beobachtet.

Borsche und Merkwitz (B. **37**, 3177) stellen aus dem Menthonsemicarbazon durch Kochen mit Anilin das l-Menthophenylcarbaminsäurehydrazon $C_{17}H_{25}ON_3 = C_{10}H_{18} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ vom Smp. 180—181° dar.

Menthonthiosemicarbazon $C_{11}H_{21}SN_3 = C_{10}H_{18} : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Neuberg und Neimann (B. **35**, 2053) beobachten den Smp. dieser Verbindung zu 155—157°; prismatische Nadeln aus Alkohol.

Das Menthonsemioxamazon $C_{12}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_{18} : N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ gewinnen Kerp und Unger (B. **30**, 593), indem sie Semioxamazid in wenig Salzsäure lösen, das Menthon hinzusetzen usw.; Smp. 177°.

Menthazin $C_{20}H_{36}N_2 = C_{10}H_{18} : N \cdot N : C_{10}H_{18}$ und andere N-Verbindungen. Kishner (Ж. **31**, 872; C. **1900**, I, 653, 958) studierte die Umwandlung von Bromaminen bei der Einwirkung von Silberoxyd und Hydroxylamin. Bei der Einwirkung von Ag_2O auf l-Brommenthylamin (vgl. C. **1896**, I, 108) entsteht das Menthanmenthylhydrazon



Smp. 93°, $[\alpha]_D = -378{,}1°$ (in Benzol). Mit Salzsäure bildet sich daraus l-Menthylhydrazin $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot NH_2$: Sdp.$_{761}$ = 240—242°, gibt Menthylhydrazylphenylsulfoharnstoff $CS(NH \cdot NH \cdot C_{10}H_{19})(NH \cdot C_6H_5)$: Smp. 160°, $[\alpha]_D = -49{,}10°$ (in Benzol); bei der Oxydation von Menthanmenthylhydrazon mit HNO_3 ($d = 1{,}4$) entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{38}ON_2$, ev. = $C_{10}H_{19} \cdot N \cdot N \cdot C_{10}H_{19}$, Smp. 84—84,5°, $[\alpha]_D = -177°$ (in Benzol),

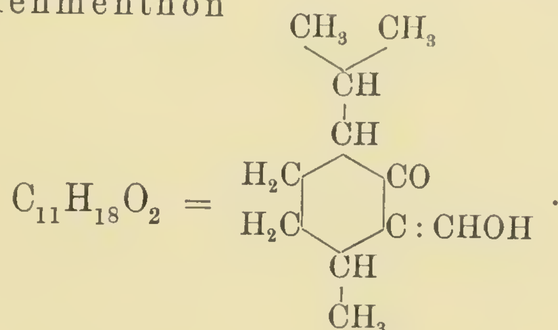


sublimierbar, bildet bei 140° mit Salzsäure unter Druck Menthon und salzsaures Hydrazin usw. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf l-Menthon entsteht l-Azin vom Smp. 51°, das beim Destillieren unter vermindertem Drucke in d-Azin vom Smp. 83—84° übergeht (Kishner, Chem. Ztg. **30** [1906], 572). — Bei der Darstellung des d-Menthylamins nach Wallach (A. **276**, 306) erhält K. als Nebenprodukt das d-Dimenthylamin $(C_{10}H_{19})_2 \cdot NH$, Sdp.$_{45}$ = 220—222°. Das Einwirkungsprodukt von Ag_2O auf bromiertes d-Menthylamin ist im Gegensatz zur l-Verbindung neben Menthon das Menthazin $C_{10}H_{18} : N \cdot N : C_{10}H_{18}$, hellgelbe Nadeln vom Smp. 50—52°, das durch rauchende Salzsäure in Menthon und salzsaures Hydrazin zerlegt wird; das Menthazin ist identisch mit dem Ketazin, welches nach der Methode von Curtius aus Menthon, Hydrazinhydrat und wasserfreiem Baryumoxyd entsteht. Durch Natriumamalgam wird das Menthazin zu einer Verbindung vom Smp. 73° reduziert.

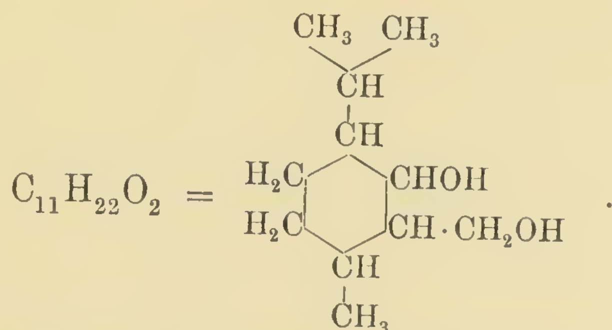
Über Oxydation des l-Menthylhydrazins, besonders mit $K_4Fe_2Cy_6$ vgl. Kishner, Ж. **28**, 422, auch Ж. **31**, 1033; C. **1900**, I, 958.

Reaktionsprodukte des Menthons mit organischen Molekülen usw.

Oxymethylenmenthon

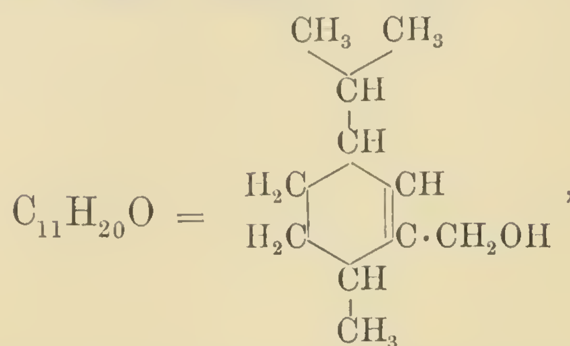


Bishop, Claisen und Sinclair (A. **281**, 394) gewinnen das Oxymethylenmenthon, indem sie 51 g Menthon, 150 g Äther, 7,6 g Natrium und 39 g Amylformiat nach der bei der Darstellung des Oxymethylenkampfers angegebenen Methode reagieren lassen; die Ausbeute aus 306 g Menthon betrug 176 g. Sdp.$_{12-13}$ = 121°, unter gewöhnlichem Druck 250—252°, d_{15} = 1,002, ll. in wäßrigen Alkalien, seine alkoholische Lösung wird intensiv rosenviolett durch Eisenchlorid gefärbt. Das Acetat $(C_{10}H_{16}O):CH\cdot O\cdot COCH_3$ siedet unter 12—13 mm Druck bei 160—162°, das Benzoat $C_{18}H_{22}O_3$ schmilzt bei 75—76°. Der Methyläther $(C_{10}H_{16}O):CH\cdot OCH_3$ siedet von 250—270°, bei der Darstellung des Äthers entsteht gleichzeitig monomethyliertes Menthon $(C_{10}H_{17}O)\cdot CH_3$. — Oxymethylenmenthon löst sich leicht in konz. wäßrigem Ammoniak; die Lösung erstarrt zu einem Kristallbrei von Amidomethylenmenthon, Smp. 115°, das bei der Reduktion mit Na und Alkohol Isopropylmethyloxyhexahydrobenzylamin liefert (D. R. P. 119862, C. **1901**, I, 1025). Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. R. P. 123909; C. **1901**, II, 796) reduzieren das Oxymethylenmenthon mit Natrium und Alkohol zum Menthylglykol



Das Rohprodukt besteht aus einem Gemisch von cis- und trans-Verbindung; letztere bleibt beim Behandeln mit Äther als farbloses Kristallpulver zurück. cis-Menthylglykol hat den Smp. 76—78°, Sdp.$_{16}$ = 164—167°, während trans-Menthylglykol bei 103—104° schmilzt. — Aus dem cis-Menthylglykol läßt sich nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. R. P. 127855; C. **1902**, I, 385) Wasser abspalten, während das trans-Glykol bei gleicher Behandlung unverändert bleibt; es

entsteht im ersten Falle das Dehydromenthylcarbinol, für welches man folgende Konstitution annehmen muß:

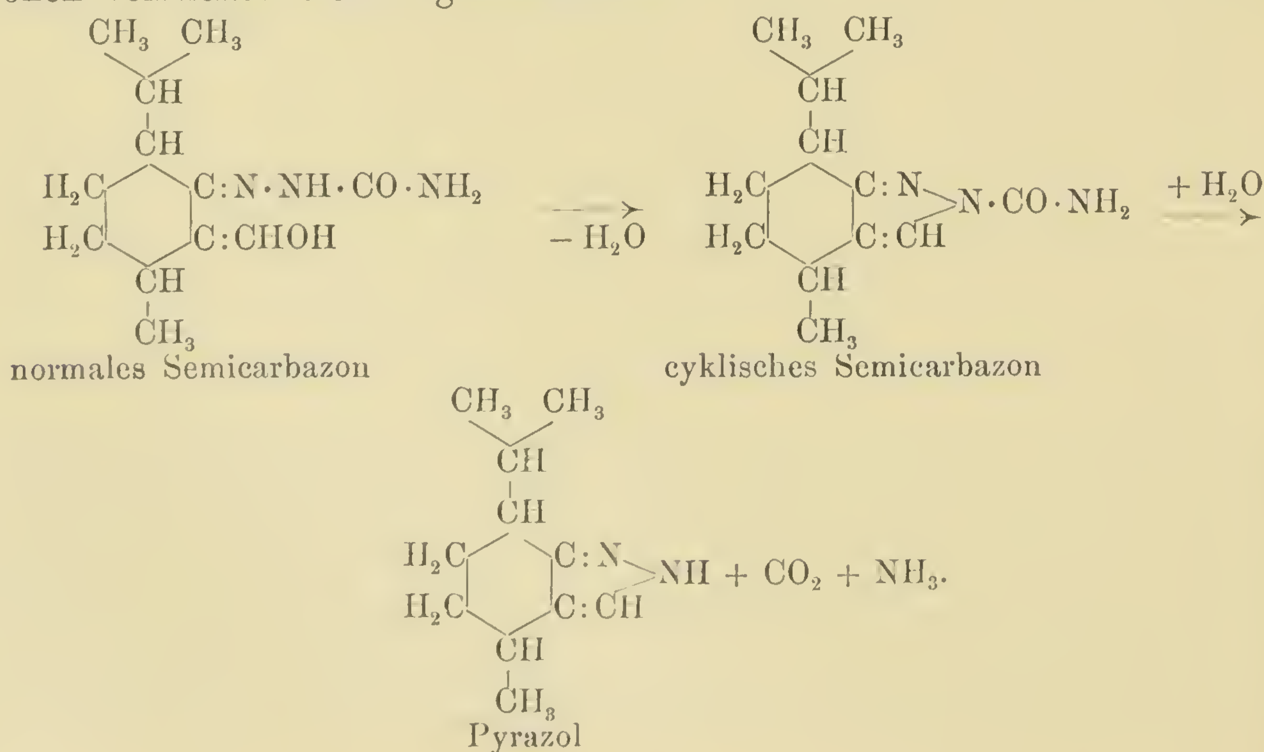


stark lichtbrechendes, nach Anis riechendes Öl, $Sp._{18} = 99-101^0$.

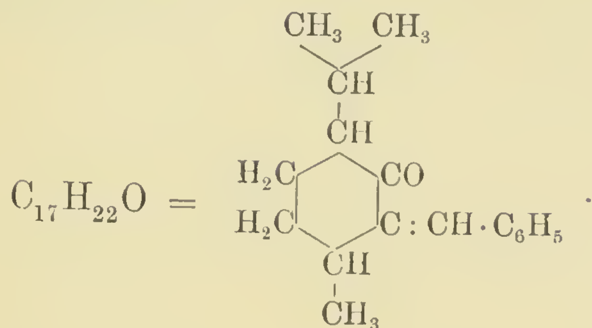
Durch Reduktion des Dehydromenthylcarbinols mit Natrium und Alkohol entsteht ein gesättigter Alkohol, das Menthylcarbinol $C_{11}H_{22}O$, $Sdp._{20} = 85-90^0$. Die beiden Alkohole liefern bei der Oxydation die zugehörigen Aldehyde.

Über Oxymethylenmenthon, o-Brommenthon und Bromformylmenthon vgl. Brühl (B. **37**, 2071, 2176). Ebenso über die Gewinnung des Buccokampfers aus Oxymethylenmenthon ersteren.

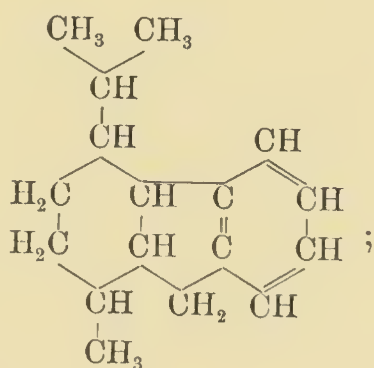
Wallach (A. **329** [1903], 121) läßt auf Oxymethylenmenthon in Eisessiglösung Semicarbazidlösung einwirken, wobei ein Semicarbazon ausfällt von der normalen Zusammensetzung $C_{12}H_{21}O_3N_3$, Smp. 167—169°. Bei einstündigem Erwärmen auf 100° verliert das Semicarbazon kein Wasser; löst man es hingegen in Eisessig und setzt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser das cyklische Semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_3$, Smp. 117—118°, das nach dem Schmelzen wieder erstarrt und dann zum zweitenmal bei 143—144° schmilzt. Beide Substanzen zeigen dieselbe Zusammensetzung, verlieren beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlensäure und Ammoniak und gehen in das Menthonpyrazol $C_{11}H_{18}N_2$ über; das Platindoppelsalz des Chlorhydrats $(C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ schmilzt bei 216°. Die Reaktionen vollziehen sich folgendermaßen:



Benzylidenmenthon



Wallach (B. **29** [1896], 1599) stellt das Benzylidenmenthon dar, indem er in ein Gemisch gleicher Moleküle Menthon und Benzaldehyd trocknes Salzsäuregas einleitet, wobei er das Anlagerungsprodukt von HCl an das Benzylidenmenthon erhält, in dem das Chlor wahrscheinlich an C_2 gebunden ist; Smp. 140°. Kocht man diese Verbindung mit Natriumäthylat, so gewinnt man das freie Benzylidenmenthon, $Sdp._{12} = 188—189°$; Salzsäure verbindet sich wiederum mit dem Öl zum Chlorid, Eisessig-Bromwasserstoff gibt das entsprechende Bromid $C_{17}H_{23}OBr$, Smp. 115—116°. Mit Hydroxylamin reagiert das Benzylidenmenthon und bildet einen Körper vom Smp. 160—161°, der von W. zuerst als normales Oxim aufgefaßt wurde. — Wallach beschreibt alsdann (A. **305** [1899], 261) weitere Derivate des Benzylidenmenthons. Das Benzylmenthol $C_{10}H_{18}{<}^{OH}_{CH_2C_6H_5}$ siedet unter 10 mm Druck bei 181—183°; bei längerer Aufbewahrung schieden sich aus dem Destillate Kriställchen vom Smp. 111 bis 112° ab, woraus geschlossen wird, daß wahrscheinlich physikalisch isomere Modifikationen vorliegen. Durch Wasserentziehung wurde aus dem Benzylmenthol ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{24}$ erhalten, der nach W. wahrscheinlich folgende Konstitution besitzt:

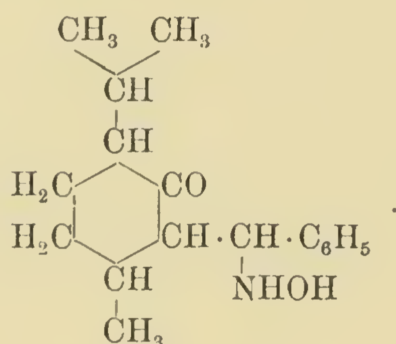


$Sdp._{10} = 153—155°$. Das Benzylidenmenthonoxim wurde von Wallach reduziert, wobei er eine Base vom $Sdp._{10} = 200—205°$ erhielt. Durch Oxydation des Benzylmenthols mit Chromsäure stellte W. das Benzylmenthon dar, $Sdp._{10} = 177—179°$.

Martine (C. r. **133**, 41; C. **1901**, II, 416) gewinnt aus Menthol, Benzaldehyd und Natrium d-Benzylidenmenthon, $[\alpha]_D = + 22{,}8—24{,}3°$. Dasselbe Produkt erhielt M. nach dem Verfahren von Wallach sowohl

aus dem l- wie aus d-Menthon, ebenso nach dem Verfahren von HALLER durch Einwirkung von Benzaldehyd auf l- und d-Natriummenthon. Bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf Natriummenthol und Natriummenthon scheint neben d- auch l-Benzylidenmenthon zu entstehen: $[\alpha]_D = -23,3^0$. — In einer folgenden Abhandlung (C. r. **134**, 1437; C. **1902**, II, 280) erörtert M. die Isomerie der Benzylidenmenthone. Das eine Benzylidenmenthon, welches leicht in größerer Menge abgeschieden werden konnte, kristallisiert in Tafeln vom Smp. 51°, $[\alpha]_D = -185,50^0$ (in 6 %iger alkohol. Lösung); das Oxim bildet feine Nadeln vom Smp. 172°. Das zweite Isomere, das nur in geringer Menge gebildet wird, bildet lange Nadeln und schmilzt bei 47°, $[\alpha]_D = -258,5^0$ (in 6 %iger alkohol. Lösung); sein Oxim schmilzt bei 153°. Das Gemisch der beiden Benzylidenmenthone zeigt den Smp. 28°, das der beiden Oxime den Smp. 145—147°. Durch Oxydation entsteht aus dem Benzylidenmenthon vom Smp. 51° die α-Methyl-α_1-isopropyladipinsäure vom Smp. 105°; diese Säure ist identisch mit der Dihydrokampfersäure (CROSSLEY und PERKIN, Soc. **73**, 23).

SEMMLER (B. **37**, 234) zeigt, daß das von den vorher genannten Forschern erhaltene Produkt kein Oxim ist, sondern Benzylidenmenthonhydroxylamin darstellt. Für das Benzylidenmenthon gibt S. an: $Sdp._{15} = 193^0$, $d_{20} = 1,0145$, $n_D = 1,549$. Smp. des Hydroxylaminanlagerungsproduktes $C_{17}H_{25}O_2N = 162^0$; S. schreibt dem Hydroxylaminanlagerungsprodukt folgende Konstitution zu:



Durch Reduktion mit Na und Alkohol entsteht aus dem Oxamin das Dihydro-benzyliden-mentholamin, indem also einmal die Ketogruppe zur Alkohol- und die NHOH- zur NH_2-Gruppe reduziert wird; $Sdp._{15} = 202—206^0$, $d_{20} = 1,013$, $n_D = 1,5255$. — Das Dihydro-benzyliden-menthol (Benzylmenthol) gewann S. ebenfalls aus dem Benzylidenmenthon durch Reduktion mit Na und Alkohol; es erstarrt teilweise und hat $Sdp._9 = 179$ bis —180°, $d_{20} = 0,9904$, $n_D = 1,5255$. Durch Oxydation des Dihydrobenzylidenmenthols in Eisessig mit Chromsäure wird das Dihydrobenzylidenmenthon $C_{17}H_{24}O = (C_{10}H_{17}O) \cdot CH_2C_6H_5$ erhalten, $Sdp._{10} = 175—178^0$, $d_{20} = 0,981$, $n_D = 1,515$, M.R. gef. = 75,1, ber. für $C_{17}H_{24}O$ $\overline{|^3}$ = 75,1.

MARTINE (A. ch. VIII, **3**, 49; C. **1904**, II, 1043; vgl. C. r. **140**, 127); kommt auf das Benzylidenmenthon zurück; M. stellt sowohl nach der Methode mit Salzsäure, als auch nach HALLER in gleicher Weise aus d- und l-Menthonnatrium das gleiche Benzylidenmenthon dar, das sich in zwei

Isomere vom Smp. 47 und 51° trennen läßt. Beide Benzylidenmenthone liefern dasselbe Chlorhydrat vom Smp. 140°. Auch M. bestätigt, daß durch die Reaktion mit Hydroxylamin kein Oxim, sondern Hydroxylaminanlagerungsprodukte vom Smp. 72° bzw. 55° gebildet werden. Durch Reduktion gewinnt er ebenfalls ein Hydroaminobenzylidenmenthol vom $Sdp._{10}$ = 200 bis 205°. Durch Oxydation der Benzylidenmenthone erhielt M. das Benzoyloxymenthon $C_{17}H_{22}O_3$, Smp. 87°, $Sdp._{12}$ = 208—210°; es reduziert ammoniakalische Silberlösung. Beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge liefert es o-Menthadion $C_{10}H_{16}O_2$, weiße Nadeln, Smp. 80—81°, $Sdp._{18}$ = 125—127°, im Geruch an Pulegon erinnernd; dieses gibt ein Disemicarbazon $C_{12}H_{22}ON_6$, Smp. 268—270°, in allen Lösungsmitteln unl.; beim längeren Kochen mit konz. alkohol. Kalilauge entsteht etwas α-Methyl-α_1-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{18}O_4$, Smp. 105—106°, $Sdp._{18}$ = 218—220°; das Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$ geht unter CO_2-Verlust in α-Methyl-δ-isopropylketopentamethylen $C_9H_{16}O$ über, Sdp. 180—181°, d_{14} = 0,9419; liefert bei der Oxydation α-Isopropylglutarsäure; das Semicarbazon des Ketons $C_{10}H_{19}ON_3$ schmilzt bei 203—204°. Der α-Methyl-α_1-isopropyladipinsäuremethylester hat d_{19} = 0,938, der Diäthylester d_{18} = 0,9653. Durch Oxydation des Benzylidenmenthons vom Smp. 47° wurde ein Benzoyloxymenthon $C_{17}H_{22}O_3$ vom Smp. 71 bis 72° erhalten, welches aber die gleichen Oxydationsprodukte lieferte, wie dasjenige vom Smp. 87°, Nach allen diesen Mitteilungen ist die Isomerie der Benzylidenmenthone eine geometrische. — Auch aus dem P-Menthon versuchte M. die Benzylidenverbindung zu gewinnen, jedoch konnte er kein kristallinisches Chlorhydrat erhalten, sondern nur hellgelbe Flocken vom Smp. 175—190°. Hierzu ist zu bemerken, daß das P-Menthon ein zu hohes Volumgewicht zeigte und wahrscheinlich stark mit Pulegon verunreinigt war.

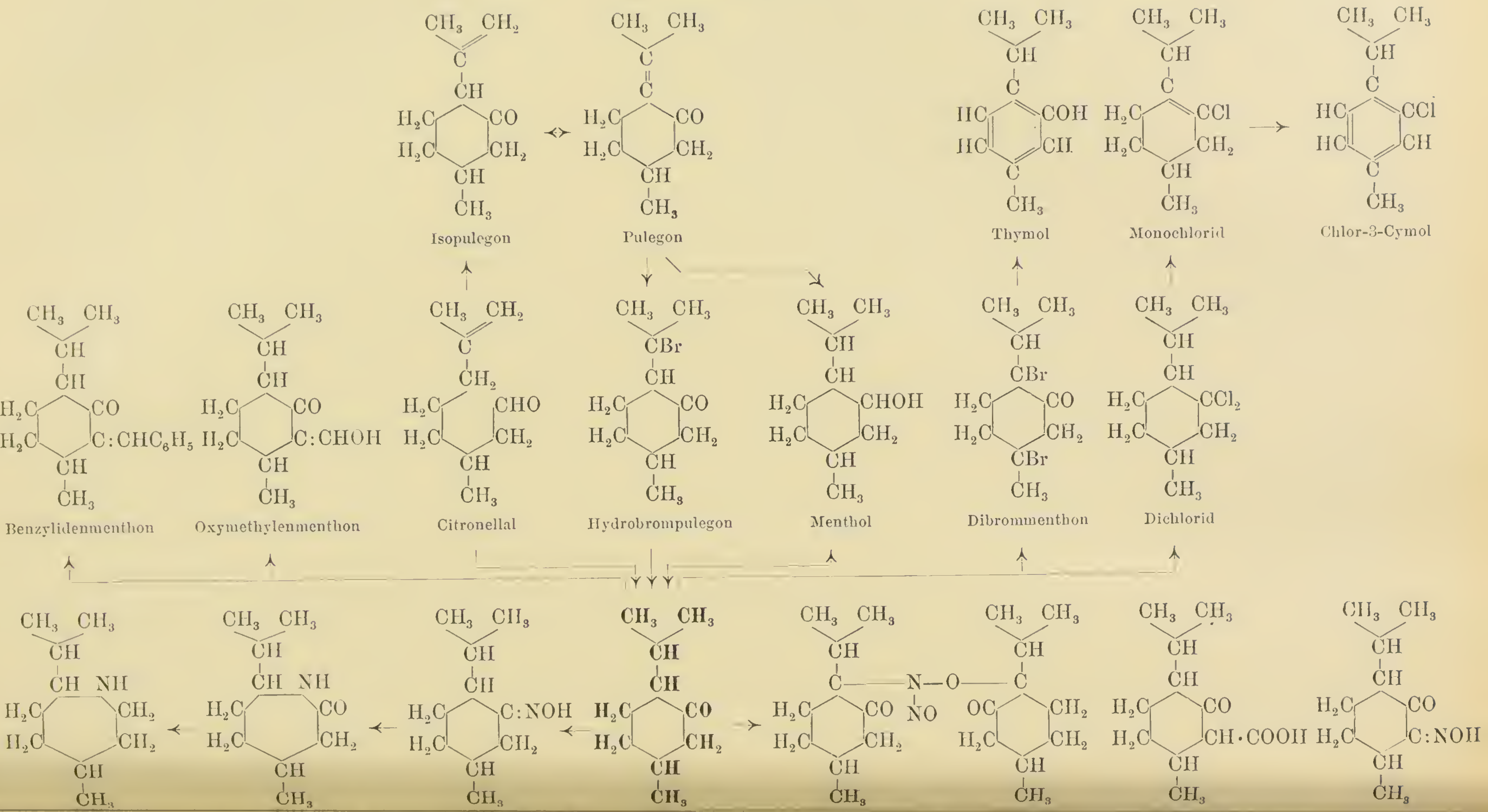
Anisylidenmenthon $(C_{10}H_{16}O){:}CHC_6H_4OCH_3$ gewinnt M. aus Menthonnatrium und Anisaldehyd bei Gegenwart von Äther; Smp. 115 bis 116°, $[\alpha]_D = -278{,}26°$ (0,34 g gelöst in 10 ccm Chlorof.). Es gibt ein Hydroxylaminanlagerungsprodukt $(C_{10}H_{17}O)\cdot CH\cdot(NHOH)\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ vom Smp. 165—166°.

Piperonylidenmenthon $C_{18}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{16}O){:}CH\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ erhält M. in geringer Menge durch Kondensation von Menthonnatrium mit Piperonylaldehyd; $Sdp._{15}$ = 220°. Es gibt ein Hydroxylaminanlagerungsprodukt $C_{18}H_{25}O_4N = (C_{10}H_{17}O)\cdot CH(NHOH)\cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$, Smp. 173—174°.

Die Einwirkung von Äthyloxalat auf Menthon siehe bei Tschugaeff (Ж. **31** [1899], 981).

Über Menthonnatrium vgl. die unter Alkylmenthone angegebenen Arbeiten.

Menthon.


Isopulegon
Pulegon
Thymol
Monochlorid
Chlor-3-Cymol
Benzylidenmenthon
Oxymethylenmenthon
Citronellal
Hydrobrompulegon
Menthol
Dibrommenthon
Dichlorid

Decylsäure

Menthonitril

Diketon

Ketomenthylsäure

Ketoximsäure

Monochlormenthon

Menthenon

Amin

β-Methyladipinsäure

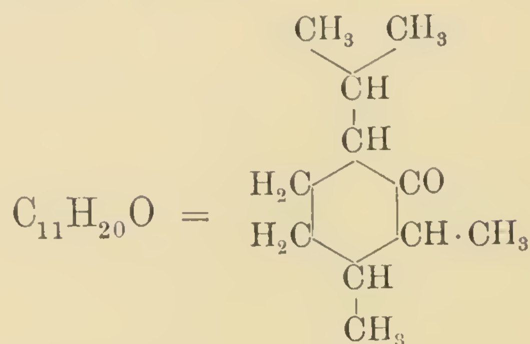
Menthocitronellol

Menthocitronellal

Menthocitronellsäure

Alkylmenthone. Methylmenthon

$C_{11}H_{20}O$ =



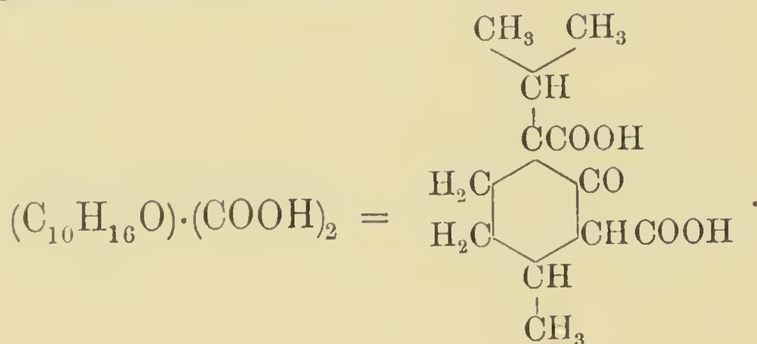
gewinnt M. aus Menthonnatrium und Jodmethyl bei Gegenwart von Äther und Entfernen des überschüssigen Menthons durch Kondensation mit Benzaldehyd als kampferartig riechende Flüssigkeit, Sdp.$_{13}$ = 96—97°, d_{18} = 0,9171, $[\alpha]_D$ = + 44,15°; sein Semicarbazon schmilzt bei 203—204°.

Äthylmenthon $C_{12}H_{20}O$, nach Kampfer und schwach nach Schimmel riechende Flüssigkeit, Sdp.$_{15}$ = 106—108°, d_{18} = 0,9208, $[\alpha]_{D_{18}}$ = +82,32°.

Weitere alkylierte Menthone siehe bei Haller (C. r. **138** [1904], 1139). Propylmenthon Sdp.$_{19}$ = 128—132°; Isobutylmenthon Sdp.$_{10}$ = 124—128°, Isoamylmenthon Sdp.$_{10}$ = 138—143°, Allylmenthon Sdp.$_{20}$ = 134—137°.

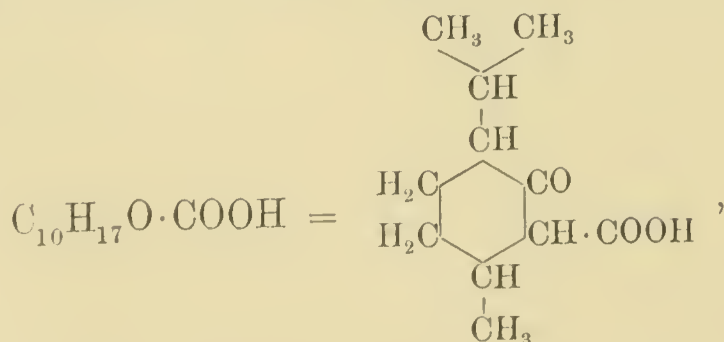
Menthodicarbonsäure

$(C_{10}H_{16}O)\cdot(COOH)_2$ =



Brühl (B. **24** [1891], 3396) versuchte die der Säure aus der Kampferreihe entsprechende Menthoncarbonsäure darzustellen, was jedoch nicht gelang, sondern er erhielt dabei die Menthodicarbonsäure, Smp. 128,5°. — Oddo (G. **27**, II, 97; C. **1897**, II, 759) erhält bei der Einwirkung von Natrium auf Menthon in absolut ätherischer Lösung und Einleiten von CO_2 unter Kühlung erwähnte Menthondicarbonsäure; O. gibt den Smp. 140—141° an. Die Säure liefert mit 4 Mol. Diazobenzol rote Kristalle vom Smp. 126—128°. Außer der Menthondicarbonsäure bildet dabei sich auch noch Menthonmonocarbonsäure

$C_{10}H_{17}O\cdot COOH$ =



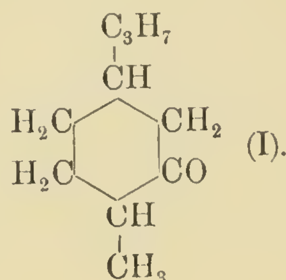
farbloses dickes Öl, das sich beim Erwärmen zersetzt, jedoch langsamer als die Acetessigsäure; beim Einwirken von Natriumnitrit auf die in Wasser suspendierte Säure entsteht das 2-Isonitrosomenthon (vgl. dieses).

Verhalten des Menthons gegen metallisches Natrium und Kalium. Läßt man metallisches Natrium oder Kalium auf Menthon in absoluten Lösungsmitteln, z. B. in Äther, einwirken (vgl. oben Oxymethylenmenthon, Menthoncarbonsäuren und Benzylidenmenthon), so wird Wasserstoff im Menthonmolekül durch Natrium bzw. Kalium ersetzt. Da neben der Ketogruppe zwei Kohlenstoffatome stehen, die Wasserstoffatome tragen, so erscheinen diese sämtlich aufgelockert und es dürften sowohl die an C_2, als auch an C_4 gebundenen Wasserstoffatome durch Natrium bzw. Kalium ersetzt werden, wie z. B. aus der Bildung der Menthondicarbonsäure hervorgeht. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, diese Natriumverbindungen in reinem Zustande darzustellen (vgl. dazu besonders E. Beckmann und G. Schliebs, A. **289**, 71).

Identifizierung des Menthons. Zum Nachweis des Menthons fraktioniert man zunächst am besten und fängt die von ca. 205—212° übergehenden Anteile auf. Aus der Analyse und den physikalischen Konstanten dieser Fraktion läßt sich schon einigermaßen auf ev. Anwesenheit des Menthons schließen. Jedoch ist es zur weiteren Identifizierung unbedingt nötig, Derivate des Menthons darzustellen. Zum Nachweis des l-Menthons eignet sich das bei 59—61° schmelzende l-Menthonoxim (Beckmann, A. **250** [1889], 330). Sehr charakteristisch für das Menthon ist ferner das bei 184° schmelzende Semicarbazon (Wallach, B. **28** [1895], 1963 und Beckmann, A. **289** [1896], 366). Auch das Thiosemicarbazon vom Smp. 155—157° und das Semioxamazon vom Smp. 177° können zum Nachweis dieses Ketons herangezogen werden. Schließlich sei erwähnt, daß die Überführung des Menthonoxims in Menthonisoxim vom Smp. 119° leicht durchzuführen ist. — Die Invertierbarkeit des l-Menthons in d-Menthon und umgekehrt durch Säuren, Alkalien usw. verläuft ebenfalls mit großer Leichtigkeit.

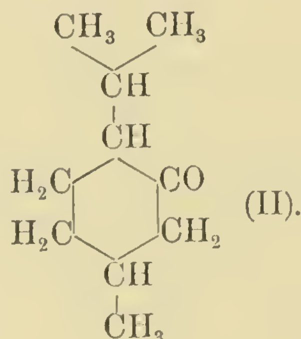
Konstitution des Menthons. Die Aufklärung der Konstitution des Menthons hängt eng mit jener des Menthols zusammen. Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ für das Menthon wurde bereits von dem Entdecker dieses Ketons, Moriya, im Jahre 1881 festgestellt; nicht jedoch war die cyklische Natur, auch nicht die Ketonnatur von ihm bewiesen worden. Erst Atkinson und Yoshida fanden durch Bestimmung der Molekularrefraktion im Jahre 1882, daß dem Menthon eine cyklische Konstitution zukommt. Die Ketonnatur ging daraus hervor, daß man vorher bereits vom Menthol durch seine Esterifizierungsgeschwindigkeit usw. wahrscheinlich gemacht hatte, daß dieses ein sekundärer Alkohol ist. Aber erst durch die Untersuchungen Beckmanns und seiner Schüler in den Jahren 1887 und 1888, der das Oxim darstellte und die Natur dieses als Ketoxims festlegte, wurde die Natur des Menthons als Keton außer jeden Zweifel gesetzt. Daß bereits Moriya in dem Menthon ein Keton sah, geht aus der Benennung hervor. Wir sehen demnach, daß bis zum Jahre 1887 die Brutto-

formel des Menthons feststand, ebenso seine cyklische und Ketonnatur. Daß die Ketogruppe im Ringe selbst stand, nahm man wohl an, zumal auch durch die Untersuchungen ARTHS und MEHRLÄNDERS, welche die Aboxydation des Menthols und Menthons zur Ketomenthylsäure betrafen, diese Annahme sehr nahe gerückt worden war. Im übrigen brachte man das Menthon in nahe Beziehung zum Cymol, da man aus dem Menthol über das Menthen bereits im Jahre 1876 Cymol erhalten hatte (BECKETT u. WRIGHT, J. **1876**, 397). Es lag also nichts näher, als daß man das Menthon bereits im Jahre 1887 als hydriertes Cymol auffaßte, in dem die Ketogruppe im Kern stand; es konnte demnach, wenn die Prämissen richtig waren, die Ketogruppe entweder neben der C_3H_7- oder der CH_3-Gruppe im Ringe stehen. MEHRLÄNDER (Diss. Leipzig 1887) nimmt die Ketogruppe neben der CH_3-Gruppe an und erteilt dem Menthon folgende Formel:



Auch BECKMANN (A. **250**, 322) schließt sich dieser Auffassung an.

Demnach schien zu Beginn der letzten Periode, 1887 bis zur Gegenwart, die Konstitution des Menthons — zur Annahme der Stellung der CO-Gruppe neben der Methylgruppe war man wohl am meisten durch die Analogie mit dem Kampfer geführt worden — bis auf die Propylgruppe als Iso- oder n-Propylgruppe festzustehen. Im Jahre 1891 gelang es WIDMAN (B. **24**, 439 u. 1362) festzustellen, daß im Cymol keine n-Propyl-, sondern eine Isopropylgruppe vorhanden ist, ferner konnten BECKMANN und PLEISSNER durch Reduktion mit Na und Alkohol Pulegon in Menthol überführen (A. **262**, 1) und schließlich stellte SEMMLER (B. **25**, 3513) die Konstitution des Pulegons fest und gab dem Menthon infolge davon die definitive Formel:



In der Folgezeit wurde diese wiederholt bestätigt, so durch die Überführung des Dibrommenthons in Thymol (vgl. BECKMANN und EICKELBERG, B. **29** [1896], 418), ferner auch durch die direkte Aboxydation des Menthons, wobei man natürlich zu denselben Endderivaten wie beim Pulegon kam, nämlich vor allem zur β-Methyladipinsäure. Eine wichtige Bestätigung

der Menthonformel erfolgte auch durch die Untersuchung von JÜNGER und KLAGES (B. **29** [1896], 314), welche das Menthon $C_{10}H_{18}O$ in das Dichlorid BERKENHEIMS $C_{10}H_{18}Cl_2$ und schließlich in 3-Chlor-p-cymol überführten.

Die richtige Menthonformel muß alle physikalischen Daten und chemischen Reaktionen des Menthons erklären; ferner welche Forderungen sind aus diesen physikalischen und chemischen Eigenschaften für die aufzustellende Menthonformel zu ziehen? 1. Das Menthon muß ein Ringketon sein, da es durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Ketosäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt übergeht, 2. das Menthon muß ein hydrierter p-Cymolabkömmling sein, da das Pulegon mit Kaliumpermanganat oxydiert Aceton und β-Methyladipinsäure liefert und das Pulegon ohne Umlagerung durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Menthol übergeht, letzteres aber ebenfalls ohne Umlagerung Menthon liefert. Schon diese beiden Forderungen genügen, um die von SEMMLER aufgestellte Menthonformel als richtig hinzustellen, und zwar als einzig mögliche, da das zweite Keton $C_{10}H_{18}O$, welches ebenfalls ein p-Cymolabkömmling ist, die CO-Gruppe aber neben der CH_3-Gruppe zu stehen hat, mit der Forderung 2 kollidiert und deshalb zu verwerfen ist. Demnach bleibt eindeutig übrig, die Konstitution des Menthons als die eines p-Menthan-ons(3) anzunehmen.

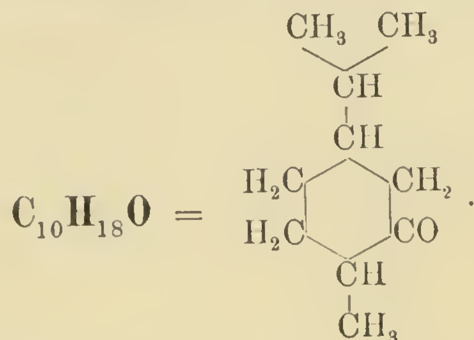
Geschichte des Menthons. Da das Menthon erst im Jahre 1881 durch MORIYA dargestellt wurde, so hat man zwar seine physikalischen und chemischen Eigenschaften alsbald eingehend studiert, jedoch in einem ätherischen Öle selbst wurde dieses Keton erst durch ANDRES und ANDREJEFF (B. **25**, 617) im Jahre 1892 aufgefunden. Die physikalischen Eigenschaften des Menthons wurden mit großer Genauigkeit noch in den achtziger Jahren festgestellt, und zwar von ATKINSON u. YOSHIDA, jedoch eingehend wurden die physikalischen Verhältnisse, namentlich die verschiedenen optisch Isomeren, in klassischer Weise erst von BECKMANN untersucht, wenn es diesem Forscher auch anfangs nicht gelang, vollständige Klarheit in die verwickelten Verhältnisse zu bringen und man daher zunächst glaubte, daß man in dem d- und l-Menthon optische Antipoden vor sich hätte. Erst in den neunziger Jahren wurde durch das Studium der Amine festgestellt, daß im l- und d-Menthon keine optischen Antipoden vorliegen, sondern daß bei der Umwandlung nur Kohlenstoffatom 4 invertiert wird. Daß erst in der letzten Periode die Konstitution aufgeklärt und die verschiedenen Synthesen ausgeführt wurden, ist bereits oben erwähnt worden; kurzum, wenn auch schon gegen Ende der letzten Periode viele Eigenschaften des Menthons festgestellt waren, so gelang es doch erst in der letzten Periode, dieses Molekül in chemischer Beziehung nach allen Richtungen hin aufzuklären. Noch nicht dargestellt sind die sämtlichen optischen Isomeren des Menthons. Es ist für viele Reaktionen in der Terpenreihe, namentlich Wasser- bzw. Halogenwasserstoffabspaltung, wichtig, daß diese physikalischen Isomeren isoliert werden.

Anwendung dürfte das **Menthon** bisher lediglich zu rein wissenschaftlichen Zwecken gefunden haben; allerdings sind in letzter Zeit verschiedentliche Derivate, namentlich vom Oxymethylenmenthon aus, dar-

gestellt worden, um zu neuen Verbindungen zu gelangen, die in der Parfümerie Verwendung finden sollen, jedoch liegen nähere Angaben hierüber nicht vor.

Vgl. Tabelle „Menthon" S. 328 und 329.

b) Tetrahydrocarvon (p-Menthanon [2]), Carvomenthon



Das Tetrahydrocarvon ist bisher als Bestandteil ätherischer Öle nicht aufgefunden, dagegen auf künstlichem Wege verschiedentlich dargestellt worden. v. Baeyer (B. **26** [1893], 822; B. **28** [1895], 1588, 1601 und 1955) und v. B. und Öhler (B. **29** [1896], 27), sowie gleichzeitig Wallach (A. **277**, 133) beschäftigten sich mit diesem Keton. Über seine Darstellung usw. vgl. Carvon, da es sehr glatt aus diesem Molekül gewonnen werden kann. Hier sei nur erwähnt, daß Wallach angibt: Sdp. 220—221°, $d_{20} = 0{,}904$, $n_D = 1{,}45539$. Da das Tetrahydrocarvon asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so kann es wie das Menthon in optisch aktiver wie in inaktiver Form erhalten werden.

2. Hydriert-cyklische Ketone der Formel $C_nH_{2n-4}O$.

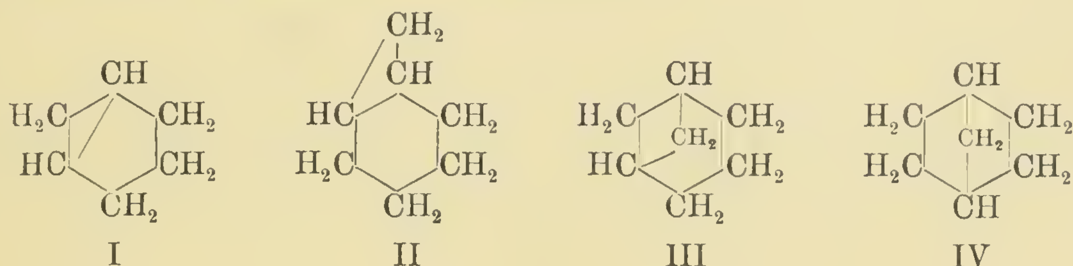
In diese Gruppe gehören Bestandteile ätherischer Öle, die man wegen ihrer teilweise ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit größtenteils schon sehr lange kennt. Zur Einteilung der hierher gehörigen Ketone ist zu bemerken, daß wir diejenige in gesättigte und ungesättigte Ketone beibehalten, so daß wir demnach auch hier hydriert-bicyklische gesättigte Ketone und hydriert-monocyklische ungesättigte Ketone unterscheiden. Die wenigen mehrwertigen Ketoalkohole, die bekannt sind, sind bei denjenigen Bestandteilen abgehandelt worden, von denen sie sich ableiten.

α) Hydriert-bicyklische Ketone der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Genau wie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen bzw. Aldehyden, die bicyklischer Natur waren, könnten wir theoretisch die verschiedensten Verbindungen erhalten, je nachdem sich ein Drei-, Vier-, Fünf- usw.-ring mit einem gleich- oder ungleichartigen anderen Ringe kombiniert. Wir

können diese bicyklischen Moleküle auch wie dort als monocyklische auffassen, indem wir von demjenigen Ring ausgehen, der die größte Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweist, in welchem alsdann zwei Kohlenstoffatome entweder direkt oder durch Brückenkohlenstoffatome verbunden sind. Betreffend die Nomenklatur vgl. man die bicyklischen Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

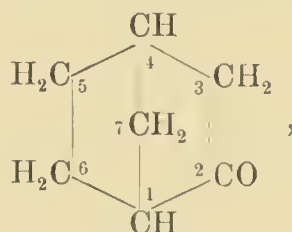
Die bicyklischen Ketone sind demnach als „Bicyklanone“ zu bezeichnen, und zwar zählen wir bei der Bezeichnung alle Kohlenstoffatome mit, die sich an der Ringbildung beteiligen.



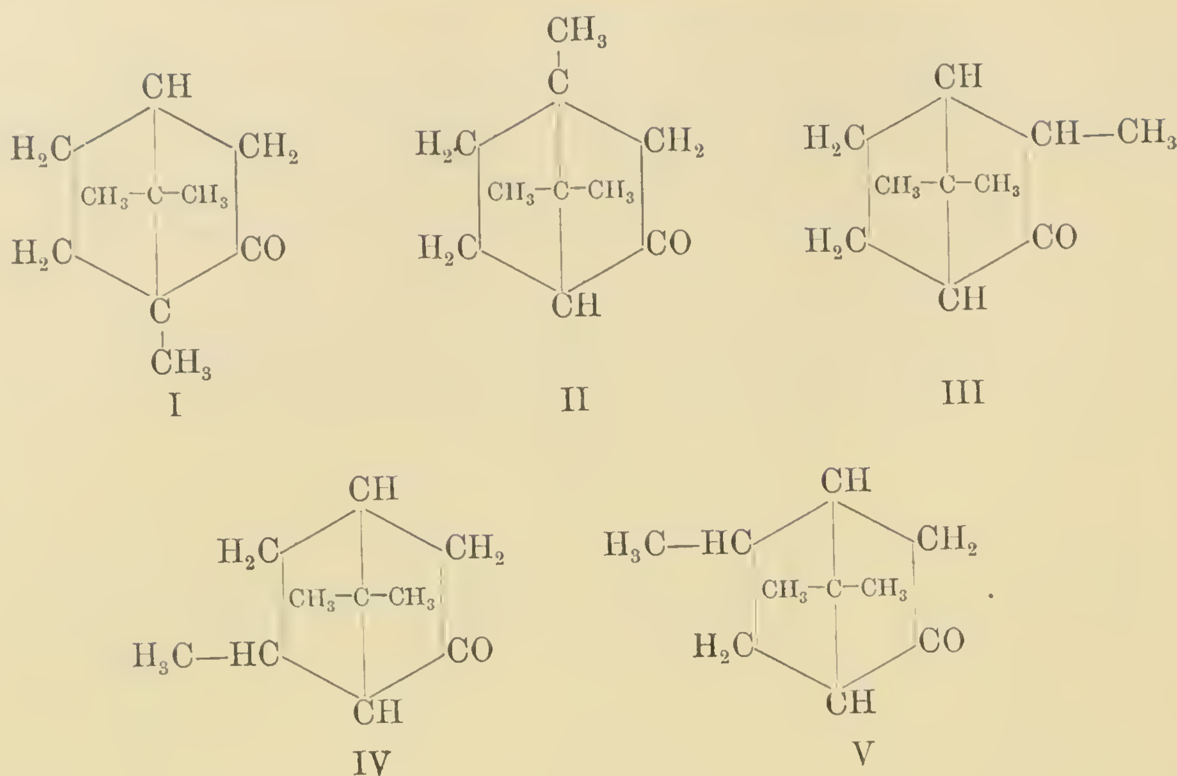
I wäre demnach ein Bicyklohexan, II, III und IV Bicykloheptane; ersetzen wir in diesen Kohlenwasserstoffen eine Methylengruppe durch die Ketogruppe, so kommen wir zu Bicyklohexanonen bzw. Bicykloheptanonen. Die bicyklischen Ketone, die als Bestandteile ätherischer Öle vorkommen oder künstlich dargestellt worden sind, leiten sich von den angeführten Beispielen ab. Während aber in der Natur nur Abkömmlinge der Typen I, III und IV vorkommen, sind die Ketone, die sich von dem Typus II ableiten, auf präparativem Wege gewonnen worden. Es sei daran erinnert, daß Typus I und II als Trioceansystem, Typus III als Tetroceansystem und Typus IV als Pentoceansystem bezeichnet wurden. Wir erkennen, daß in der Natur bald die Kohlenwasserstoffe des einen Systems vorkommen, bald die Ketone, zuweilen kommt Kohlenwasserstoff und Keton bzw. Alkohol vor, wie beim Sabinen, Sabinol und Tanaceton. Die einzelnen Systeme teilen wir alsdann in einzelne Typen ein:

α_1) Bicyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ des Pentoceansystems (Bicykloheptanone).

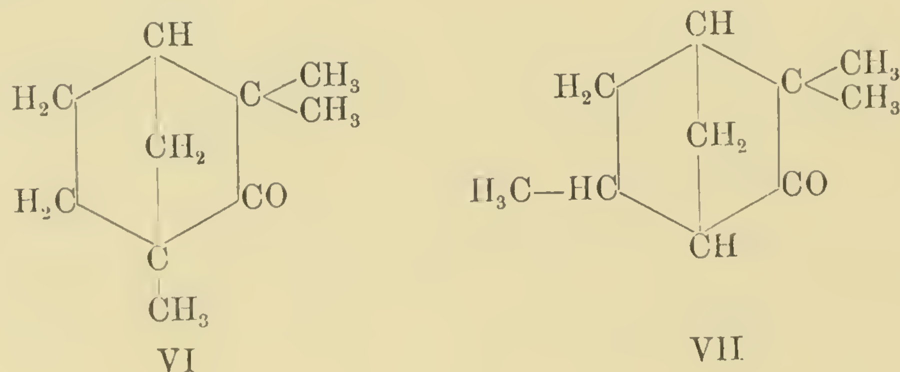
Je nach der Substitution der Wasserstoffatome in der Muttersubstanz,



dem Bicyklo-heptanon (2), durch Methylgruppen können wir zu verschiedenen Typen kommen; wir nehmen an, daß von drei Wasserstoffatomen zwei ersetzt sind, die als an dasselbe Kohlenstoffatom 7 gebunden auftreten; alsdann liegen folgende Möglichkeiten vor:



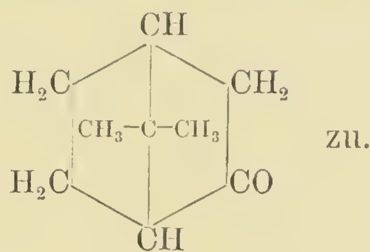
Diesen verschiedenen Typen würde demnach ein Dimethyl-(7,7)-bicyklo-(1, 2, 2)-heptan-on(2) zugrunde liegen. Eine zweite Reihe würde sich ableiten vom Dimethyl-(3, 3)-bicyklo-(1, 2, 2)-heptanon(2); die möglichen Isomerien ergeben sich von selbst; es interessieren uns zwei hierher gehörige Verbindungen:



Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das dimethylierte Kohlenstoffatom auch noch in anderer Stellung zur Ketogruppe stehen könnte; jedoch liegt für diese Art der Stellung bisher keine praktische Bedeutung vor. Auch ist von vornherein zu betonen, daß die erwähnten 7 Ketone bisher nicht sämtlich bekannt sind. Der Einfachheit halber können wir auch in vorliegendem Falle das Pentoceansystem einteilen in den Kampfoceantypus — zu dem I, der gewöhnliche Kampfer, gehört, ferner wäre ein Norkampfer das eine Fenchokamphoron — sowie in den Fenchoceantypus, zu dem VI, das gewöhnliche Fenchon, und das Kampfenilon gehören. Über andere Pentoceantypen, zu denen das Isofenchon und das zweite Fenchokamphoron zu rechnen sind, wird weiterhin ausführlich berichtet werden.

Bicyklische Ketone des Kampfoceantypus.

Über das Fenchokamphoron $C_9H_{14}O$ vom Smp. 105° vgl. Fenchen. Es kommt diesem Keton wahrscheinlich die Formel:

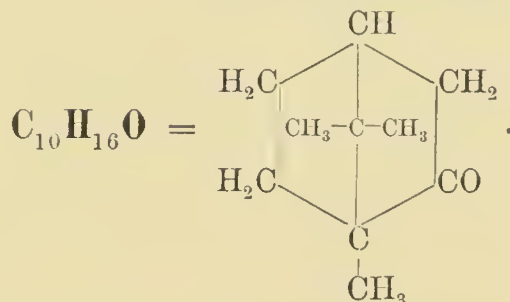


zu.

---

290. Kampfer = Trimethyl-(1, 7, 7)-bicyklo-(1, 2, 2)-heptanon (2) (Laurineenkampfer)

$C_{10}H_{16}O$ =



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Obwohl der Kampfer in der Natur nicht sehr verbreitet ist, da er sich nur in wenigen verschiedenen ätherischen Ölen findet, so ist diese Verbindung doch seit langem bekannt, und zwar einzig und allein wegen ihrer eigentümlichen physikalischen Eigenschaften. Wir kennen zwar sowohl einen d-, als auch l-Kampfer, aber von diesen ist es besonders die erste Modifikation, die in frühester Zeit die Aufmerksamkeit auf sich zog. Der zu den Lauraceen gehörige Kampferbaum (*Laurus Camphora* L.), kommt Wälder bildend besonders im südlichen China, aber auch auf verschiedenen Inseln, wie auf Hai-nan, Formosa und einigen anderen vor und liefert nicht nur ein ätherisches Öl bei der Wasserdampfdestillation einzelner Pflanzenteile, sondern setzt auch bereits in einzelnen Spalten des Holzes älterer Bäume den Kampfer in kristallisiertem Zustande ab. Besonders reichlich ist der Kampfer in den unterirdischen Holzteilen, so besonders in den Wurzeln, vorhanden, weniger in dem oberirdischen Teil, wie in dem Stamme, in den Zweigen und noch weniger in den Bättern (vgl. auch die Arbeiten von Tschirch aus neuerer Zeit). Ebenso scheint es sich mit dem Kampferöl zu verhalten, welches in den oberen Pflanzenteilen abnimmt. Am meisten Kampfer dürfte in den älteren Bäumen und im dichteren Holze vorhanden sein. Das Verhältnis zwischen Kampfer und den übrigen Bestandteilen des Kampferöls ist nicht immer konstant in der Art, daß jüngere Bäume in der Regel mehr Kampferöl und weniger Kampfer liefern.

Hieraus ergibt sich bereits, daß man auf den Kampfer schon frühzeitig allein wegen seines festen Aggregatzustandes aufmerksam werden

mußte. Hinzukommt, daß sich der Kampfer durch einen charakteristischen, nur ihm eigentümlichen Geruch auszeichnet und daß er schon aus diesem Grunde neben der Anwendung wegen seiner desinfizierenden Eigenschaften in den Gebrauch zunächst der ostasiatischen Völker überging; sein intensiver Geruch unterdrückt andere, häufig unangenehme Gerüche und dieser Umstand dürfte im Zusammenhang mit seinen eben erwähnten desinfizierenden Eigenschaften seine Verwendung bei der Einbalsamierung von Leichen bewirkt haben. Es konnte nicht unterbleiben, daß man den Kampfer auch bald auf medizinische Verwendbarkeit prüfte, und man konnte seiner Anwendung alsbald heilende Wirkung zuschreiben. Bei den Griechen und Römern scheint der Kampfer unbekannt gewesen zu sein. Als die Abendländer später in Verbindung mit den ostasiatischen Ländern traten, wurde auch Kampfer zunächst nach den Mittelmeerländern gebracht. So kommt es, daß der Kampfer bei den Arabern erst medizinische Verwendung fand, nachdem er bei den Chinesen und Japanern schon lange vor Christi Geburt in Gebrauch gewesen war; auch im zwölften Jahrhundert fand der Kampfer bereits medizinische Verwendung. Man rechnete den Kampfer bald zu den Harzen, bald zu den Gummiarten, bis ihn zuerst NEUMANN als einen besonderen Körper anführte (s. unten).

Es ist ganz selbstverständlich, daß auch die Alchemie und Chemie sich mit einem Körper befaßte, der so prägnante Eigenschaften besaß und in reinem Zustande aus Pflanzen abgeschieden werden konnte wie selten einer. Vor LAVOISIER hielt man ihn vielfach für ein Salz, wie alle sich aus ätherischen Ölen fest ausscheidenden Bestandteile.

Wir lesen bei MARTIUS (A. **25**, 305): „Über seinen Ursprung war man lange Zeit in Unkenntnis, und es sind die sonderbarsten Ansichten über ihn verbreitet gewesen. Man hat den Kampfer für ein festes ätherisches Öl, für ein flüchtiges ätherisches Salz, für einen trocknen Äther, für ein Erdharz, für eine vom Blitz angezündete Materie gehalten u. dgl. m., und wer hierüber ausführlicheres zu erfahren wünscht, den verweise ich auf NEUMANN (NEUMANN, Chemia medica **1751**, Bd. II, Teil I, S. 276, und dessen Lectiones chymicae **1727**, S. 95) und DÖRFFURT (Wittenberg **1793**, S. 11), wo sich eine Zusammenstellung des hierher gehörigen findet."

Erst LAVOISIER zerstörte diese Ansichten; ihm verdanken wir die Feststellung der Tatsache, daß die organischen Verbindungen sämtlich Kohlenstoff enthalten, ihm verdanken wir die Kenntnis, daß die meisten Wasserstoff, viele Sauerstoff, wenige Stickstoff und Schwefel aufweisen, ja LAVOISIER war auch der erste, welcher von dem Kampfer die organische Elementaranalyse ausführte. Aber da er nur mit elementarem Sauerstoff verbrannte, so kann es uns nicht wundernehmen, wenn es ihm nicht gelang, die Zusammensetzung des Kampfers festzustellen; jedoch ist es ein gewaltiger Fortschritt gegen früher, daß wir aus seinen Analysen folgern können, daß das Molekül des Kampfers aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

Aber auch andere Chemiker unternahmen die Untersuchung des mit so hervorragenden Eigenschaften ausgestatteten Kampfers; es gehört der

Kampfer zu den wenigen Bestandteilen ätherischer Öle, von denen wir in der Periode 1770—1830 bereits Derivate kennen. KOSEGARTEN (Dissert. de camph. etc. Gött. **1785**) gewann durch Oxydation des Kampfers die Kampfersäure; man kann aber annehmen, daß diese Verbindung bereits vor KOSEGARTEN von anderer Seite erhalten wurde. Alsdann untersuchte HÄNEL (Dissert. de camph., Lugd. B. **1793**) den Kampfer; vgl. ferner DEMACHY, „Laborant im Großen" I, 242; FÄRBER, „Beiträge zur Mineralgeschichte" I, 370; DÖRFFURT, „Abhandl. über den Kampfer", Wittenberg und Zerbst **1793**; BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de Chim. **23**, 153 und **27**, 19, 2221; auch CRELLS Ann. **1799**, II, 221, 301; BUCHOLZ, GEHL. Journ. **9**, 332; CHEVREUIL, GUILB. Ann. **44**, 164; GAY-LUSSAC, A. ch. **9**, 78; SAUSSURE, A. ch. **13**, 275; auch SCHWEIGG. Journ. **29**, 173; PLANCHE, Journ. de Pharm. **I**, 451; CLEMANDOT, A. ch. **8**, 75; BRANDES, SCHWEIGG. Journ. **38**, 269; KARLS, POGG. Ann. **10**, 608; JOHN, A. ch. **31**, 332; LIEBIG, POGG. Ann. **20**, 41. Alle diese Forscher beschäftigten sich im wesentlichen mit den physikalischen Eigenschaften des Kampfers, jedoch auch mit der Analyse, aber es gelang nicht bis zum Ende der ersten Periode, also bis zum Jahre 1830, die Zusammensetzung dieses Moleküls zu ermitteln, geschweige denn über seine sonstige Konstitution Anhaltspunkte zu gewinnen. — Fassen wir demnach zusammen, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften von dem Kampfer bis zum Jahre 1830 bekannt waren, so kannte man mehr oder weniger genau seinen Schmelz- und Siedepunkt, man wußte ferner, daß der Kampfer, auf Wasser geworfen, in rotierende Bewegung gerät; schon vor LAVOISIER führte ROMIEN im Jahre 1748 diese Bewegungen des Kampfers auf Wasser auf elektrische Erregung zurück, eine Ansicht, welcher VOLTA nicht zustimmte. Außerdem war durch die epochemachenden Untersuchungen BIOTS festgestellt worden, daß der Kampfer in gasförmigem Zustande optisch aktiv ist. Von Derivaten war die Kampfersäure bekannt, einige Salze derselben, ferner hatte man ihr Anhydrid und vielleicht auch schon die Kampforonsäure usw. in Händen gehabt; nicht jedoch stand die Bruttoformel des Kampfers fest, selbst LIEBIG war nicht imstande gewesen, diese Frage zu lösen und gab für den Kampfer eine falsche Zusammensetzung an; auch war die künstliche Darstellung des Kampfers bis zum Jahre 1830 noch nicht gelungen.

Erst zu Beginn der nächsten Periode 1830—1857 kommt Klarheit in mehrere wichtige Kampferfragen. Besonders ist zu betonen, daß man alsbald lernte, den Kampfer von anderen festen Verbindungen zu unterscheiden, die sich ebenfalls aus ätherischen Ölen abschieden und die man vielfach für identisch mit diesem hielt bzw. denen man den Kollektivnamen Kampfer gab, wodurch die heterogensten chemischen Verbindungen vereinigt wurden. Die organische Elementaranalyse, welche durch GAY-LUSSAC und LIEBIG weiter ausgearbeitet worden war, gestattete zu Beginn der dreißiger Jahre auch die Zusammensetzung des Kampfers endgültig zu ermitteln. DUMAS (A. ch. **48**, 430; A. **6**, 245) brachte im Jahre 1833 die nun nicht mehr anzuzweifelnde Bruttoformel des Kampfers, indem er gleichzeitig Dampfdichtebestimmungen ausführte. Vgl. ferner BLANCHET und SELL (A. **6**, 302).

Frémy (A. **15**, 286) erhält bei der Destillation des Kampfers über Kalk „Camphron" und „Naphtalin".

Es ist ohne weiteres klar, daß die Feststellung der wahren Kampferformel auch auf die Erkenntnis der übrigen Kampferderivate ihren befruchtenden Einfluß ausüben mußte; namentlich wurden in erster Linie die Kampfersäure nebst ihren Derivaten davon betroffen. Bouillon-Lagrange, Brandes und Liebig hatten diese Säure ebenfalls untersucht, sie waren jedoch auf Grund ihrer Analysen nicht imstande gewesen, die wahre Zusammensetzung zu ermitteln (vgl. A. **22**, 50). Erst Malaguti (A. **22**, 32) zeigte, daß die Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$, das Kampfersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ zusammengesetzt sind; auch von den Kampfersäureestern fertigt M. Analysen an. — Fast gleichzeitig mit Malaguti beschäftigt sich Laurent (A. **22**, 135) mit der Zusammensetzung der Kampfersäure; L. kommt zu demselben Resultat wie M., daß die Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$ zusammengesetzt sei. A. a. O., S. 136 kommt L. auf seine Ansicht über das Kampfogen ($C_{10}H_{16}$), das Hydrat, den Kampfer, und die Kampfersäure zu sprechen.

Martius (A. **25**, 305) bringt Mitteilungen über die Herkunft des gewöhnlichen Kampfers $C_{10}H_{16}O$ und über den Borneokampfer, auch über die Kampferöle. In einer zweiten Arbeit (A. **27**, 44) vervollständigt Martius seine Mitteilungen. Ferner stellt er einige Versuche mit dem Kampferöl an, besonders bringt er Elementaranalysen; M. erkennt, daß das rohe Kampferöl eine beträchtliche Menge Kampfer gelöst enthält, und daß die bereits von Blanchet und Sell (A. **6**, 302) ausgesprochene Ansicht richtig ist, daß der Kampfer durch Verdunsten des flüchtigeren Kampferöls ausgeschieden wird.

Mulder (A. **31**, 67) beschäftigt sich ebenfalls mit dem Kampfer und dem Kampferöl. Er kommt zu der Ansicht: „Das Kampferöl ist also ein Gemenge eines Öles $C_{10}H_{16}$ mit Kampfer und der Kampfer selbst ist ein Oxyd dieses Öles." Vgl. dazu die Notiz von Liebig, wonach es Macfarlane gelungen sei, durch Behandlung mit Salpetersäure das Kampferöl in Kampfer überzuführen; wahrscheinlich ist ein großer Teil des hierbei erhaltenen Kampfers bereits als solcher vorhanden gewesen.

Pelouze (Journ. de Pharm. **26**, 645; A. **40** [1841], 328) untersucht den Borneokampfer, stellt seine Bruttoformel zu $C_{10}H_{18}O$ fest und ist der erste, der durch Oxydation des Borneokampfers mit Salpetersäure den gewöhnlichen Laurineenkampfer $C_{10}H_{16}O$ gewinnt.

Gerhardt (A. **45** [1843], 29) veröffentlicht seine Untersuchung über das Baldrianöl, über das Borneol und über den Kampfer. Gerhardt und Cahours (a. a. O., S. 40) hatten bereits im Jahre 1840 durch Oxydation des Baldrianöls mit rauchender Salpetersäure Kampfer erhalten; G. führt die Entstehung des letzteren auf die Anwesenheit von Borneol zurück. Über das Verhältnis des Borneols zum Kampfer sagt G. S. 41: „Das Borneol und der Kampfer der Laurineen stehen unter sich, wie man sieht, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Bildung in demselben Verhältnis wie der Alkohol und der Aldehyd."

Claus (A. **44** [1842], 301) berichtet über das Verhalten des Kampfers

zu Chlor, Brom und Jod. Bei der Destillation gleicher Teile Kampfer und Jod erhält er ein Destillat, welches sich in zwei Schichten trennt. Die obere Schicht, welche die Hauptmasse des Destillates ausmacht, besteht aus „Camphin" und dem „Camphokreosot". Den Analysen nach dürfte das „Camphin" im wesentlichen $C_{10}H_{18}$ gewesen sein (vgl. auch ARMSTRONG und EASKELL, B. **11**, 151); das „Camphokreosot" ist Carvacrol (SCHWEITZER, J. pr. **26**, 148 und A. **40**, 333).

DELALANDE (A. ch. **I**, 120; A. **38** [1841], 337) leitete Kampferdampf über ein Gemenge von Kali und Kalk bei 300—400°; hierbei gewann D. die „Campholsäure", die er auch richtig als $C_{10}H_{18}O_2$ zusammengesetzt erkannte. Durch Destillation der Kampfolsäure über P_2O_5 gewann er einen Kohlenwasserstoff, den er „Campholen" nannte; außerdem destillierte er den kampfolsauren Kalk und nannte das entstehende Produkt „Campholon". — Ebenso beschäftigte sich BARTH (A. **107**, 249) mit der „Campholsäure".

LAURENT (C. r. **1846**, 143; A. **60**, 326) untersucht die Kampferaminsäure, das Kampferimid und einige andere Amidsäuren.

BERTHELOT (A. **88** [1853], 311) bringt ebenfalls eine Notiz „zur Kenntnis der Kampfersäure", indem er letztere mit Glycerin usw. behandelt, wobei er das „Camphorin" erhält.

Fassen wir die Resultate der Untersuchungen über den Kampfer und seine Derivate in der Periode 1830—1857 zusammen, so sind folgende Punkte als die wichtigsten zu erwähnen. DUMAS stellt im Jahre 1833 die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ fest; ferner gelingt es im Jahre 1841 PELOUZE, das Borneol durch Oxydation in Kampfer überzuführen, ebenso GERHARDT und CAHOURS im Jahre 1840 bzw. 1843. Von den Derivaten wird die Formel der Kampfersäure zu $C_{10}H_{16}O_4$ ermittelt, ferner wird die Kenntnis dieser Säure (vgl. unten) durch die Studien von MALAGUTI (J. pr. **11**, 294; **67**, 277) und LAURENT (J. pr. **11**, 287; **35**, 501) wesentlich erweitert; ebenso beschäftigt sich mit der Kampfersäure WALTER (A. **36**, 59; **48**, 248). Auch das Kampferphoron $C_9H_{14}O$ wird 1849 von GERHARDT und LIES-BODART (A. **72**, 293) durch trockne Destillation des kampfersauren Kalks erhalten. Als neues Derivat des Kampfers lehrt DELALANDE im Jahre 1841 die Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ kennen. Es gelang jedoch in dieser Periode noch nicht, in guter Ausbeute durch Reduktion vom Kampfer zum Borneol zu kommen. Nichtsdestoweniger sprach GERHARDT im Jahre 1842 die Ansicht aus, daß der Kampfer ein Aldehyd und das Borneol der zugehörige Alkohol sei. Auch war es natürlich, daß man alle Derivate, die man bis dahin erhalten hatte, noch nicht in ihrer Zusammensetzung erkennen konnte. So wußte man mit dem „Camphron" FRÉMYS (A. **15**, 286) nichts anzufangen; LIMPRICHT (Lehrbuch, **1862**) erkannte ganz richtig, daß es hauptsächlich aus einem Kohlenwasserstoff besteht, der mit sauerstoffhaltigen Körpern vermischt ist; dem Kohlenwasserstoff gab L. die Zusammensetzung C_9H_{12}. Ferner leitete D'ARCET (A. **28**, 83) Kampferdampf über rotglühendes Eisen, wobei Benzol oder ein isomerer Kohlenwasserstoff entstehen soll. Wichtig ist ferner die Zerlegung des Kampfers mit P_2O_5 oder Chlorzink in Wasser

und Cymol (Delalande, A. **38**, 342 und Gerhardt, Grhdt. **III**, 693). — Auch mit den optischen Eigenschaften des Kampfers beschäftigte man sich (Pelouze, C. r. **11**, 305 und Biot, C. r. **11**, 375). Schon früher hatte Biot beobachtet, daß der Kampfer rechtsdrehend ist. Den linksdrehenden Kampfer fanden Dessaignes und Chautard (Journ. de Pharm. III, **13**, 241) und Chautard (C. r. **37**, 166) im Jahre 1848 im ätherischen Öl von *Matricaria Parthenium* L.; man beobachtete, daß er gleich stark nach links dreht, wie der gewöhnliche Kampfer nach rechts und daß er auch eine linksdrehende Kampfersäure liefert. Den inaktiven Kampfer will Proust im Rosmarin-, Majoran-, Lavendel- und Salbeiöl beobachtet haben, ebenso soll nach Dumas das Lavendelöl inaktiven Kampfer enthalten (A. ch. **50**, 226; vgl. auch Biot, C. r. **15**, 710). Auch durch Oxydation des l-Borneols des Krappfuselöls hat Jeanjean (A. **101**, 94) linksdrehenden Kampfer erhalten. Schließlich sei erwähnt, daß Döpping (A. **49**, 353) bei der Oxydation des bei der Destillation des Bernsteins erhaltenen Öles Kampfer erhielt, Liebig durch Oxydation des Kampferöls mit Salpetersäure (A. **31**, 72) und Rochleder bei der Oxydation des Baldrianöls mit Salpetersäure (A. **44**, 1). Heute wissen wir, daß dieser Kampfer sowohl vom Borneol herrühren kann, als auch vom Kampfen, jedoch kannte man die Gewinnung des Kampfers aus letzterem Kohlenwasserstoff bis zum Jahre 1857 noch nicht. — Von chemischen Reaktionen ist die Einwirkung freien Chlors (Claus, J. pr. **25**, 275) studiert worden, ebenso die Einwirkung von Brom. Gerhardt (Grhdt. **III**, 694) hat die Einwirkung von PCl_5, Claus jene von Phosphorbromür auf Kampfer untersucht.

Über die Konstitution des Kampfers war man sich im Jahre 1857 nicht im klaren; man kannte damals gut die Klasse der Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester und Äther, nicht jedoch unterschied man von diesen sauerstoffhaltigen Verbindungen die Klasse der Ketone als solche in zusammenfassendem Sinne, obwohl Aceton usw. bekannt waren. Der Kampfer $C_{10}H_{16}O$ zeigte Ähnlichkeit mit den Alkoholen, indem er unter Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ lieferte. Anderseits zeigte er Ähnlichkeit mit den Aldehyden, da er bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zweifellos Borneol lieferte; auch wollte Berthelot die zugehörige Säure $C_{10}H_{16}O_2$ in der Kampfinsäure sehen. Jedoch neigte man nicht allgemein zu dieser Annahme der Aldehydnatur des Kampfers. Dumas (Handb. der angew. Chemie 1846, **7**, 236) sagt: „Ohne Zweifel besteht eine Analogie zwischen der Kampfer-, Alkohol- und Aldehydgruppe, wir sind aber, wenigstens bis jetzt, noch nicht berechtigt, die Kampferarten weder mit der einen, noch mit der andern der beiden übrigen Gruppen zu vereinigen."

In der nächsten Periode, 1857—1872, beschäftigt man sich anfangs hauptsächlich mit der Konstitution des Kampfers; Berthelot gelingt es, in glatter Weise durch Reduktion vom Kampfer zum Borneol rückwärts zu kommen, während man den Übergang vom Borneol zum Kampfer bereits seit den Jahren 1840 bzw. 1841 kannte. Berthelot (A. **110** [1859], 368) erhitzt Kampfer mit alkoholischer Natronlauge in zugeschmolzenen Röhren auf

180—200°; er erhielt dabei Borneol, außerdem eine Säure, deren Zusammensetzung er zu $C_{10}H_{16}O_2$ angibt. Wie sich später herausstellte, kommt der Säure jedoch die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O_2$ zu. Berthelot wollte die analoge Umsetzung herbeiführen, wie sie von Cannizzaro beim Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure bewirkt worden war; die Säure $C_{10}O_{16}O_2$ nannte B. Camphinsäure. Aus diesem Grunde sieht Berthelot (A. **112**, 363) den Kampfer als einen Aldehyd an, zu dem das „Camphol" (Borneol) als Alkohol gehört. — Wie allgemein diese Anschauung, daß der Kampfer ein Aldehyd sei, damals galt, möge aus folgender Stelle erkannt werden. Oppenheim beginnt (A. **120** [1861], 350) seine Abhandlung über den Menthakampfer folgendermaßen: „Man weiß, daß der gewöhnliche Kampfer der Aldehyd des Borneols ist; ich stellte mir die Frage, welcher dieser beiden Kampferarten der Menthakampfer entspreche."

Alsbald jedoch kamen wiederum Zweifel an der Aldehydnatur, so daß sich einige Chemiker mit aller Bestimmtheit dagegen erklärten; so betonen Tollens und Fittig (A. **129** [1864], 371) in ihrer Arbeit „Über die Aldehydnatur des Kampfers", daß dieser nicht als ein Aldehyd betrachtet werden kann, 1. da der Kampfer sich durch Oxydation nicht in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ verwandle; Versuche mit Chromsäure usw. ergaben negatives Resultat; 2. bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi gehe der Kampfer nicht in Borneol über; Versuche mit Natriumamalgam auf die Lösung des Kampfers in Alkohol ebenso wie in Essigsäure ergaben ein negatives Resultat; 3. der Kampfer verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien usw. T. und F. geben ferner den Smp. der Kampfersäure zu 175—178° an, während er bisher seit Brandes niedriger angenommen worden war.

Schiff (Spl. **III** [1864/65], 361) führt für die Aldehydnatur des Kampfers sein Verhalten gegen Anilin an.

Eine neue künstliche Darstellungsweise des Kampfers stammt von Berthelot (C. r. **47**, 366; J. **1858**, 441) her, der Kampfen aus Pinenhydrochlorid darstellt und dieses mittels Platinschwarz zu Kampfer oxydiert haben will.

Ferner wird von Baubigny (C. r. **63**, 221; C. **1866**, 968; Z. **1867**, 71) eine neue Reduktionsmethode angeführt im Gegensatz zu Tollens und Fittig, welche bestritten, daß durch direkte Reduktion des Kampfers Alkohol entstehe. Mit diesen Versuchen Baubignys wurde bei der Reduktion, wie später erwiesen wurde, zuerst das Isoborneol erhalten (vgl. dieses und Borneol), von dem hierbei je nach den Versuchsbedingungen, wie besonders Montgolfier, Haller und Beckmann zeigten, größere Mengen entstehen können.

Auf die Wasserabspaltung aus dem Kampfer durch schmelzendes Chlorzink kommt man in dieser Periode ebenfalls zurück, und zwar Fittig, Köbrich und Jilke (A. **145** [1868], 129). Bei dieser Reaktion hatten Dumas, Delalande und Gerhardt $C_{10}H_{14}$ gewonnen, das Gerhardt und Cahours (A. **38**, 345) für identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl hielten. F., K. und J. erhielten bei dieser Reaktion außer

Cymol eine ganze Reihe anderer Kohlenwasserstoffe, auf die späterhin eingegangen werden wird; auch genannte Forscher kamen zu der Ansicht, daß Cymol mit dem aus dem Kampfer gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ identisch ist. —

Die Darstellung des Kampfers aus Kampfen verbessert BERTHELOT (A. **150**, 373; C. r. **68**, 334), indem er den Kohlenwasserstoff mittels reiner Chromsäure oxydiert, welch letztere er in wenig Wasser löst.

Von WHEELER (A. **146** [1868], 80) stammt alsdann eine Angabe über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Kampfer.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß aus dem Kampfer ein indifferentes Produkt bereits in der vergangenen Periode von CHAUTARD (J. pr. **71**, 310) in rohem Zustande erhalten wurde; er nannte dasselbe „Camphren" und gibt an, daß sein Volumgewicht bei $6^0 = 0{,}974$ ist und daß es bei 240^0 siedet. LIMPRICHT und SCHWANERT (LIMPRICHT, Org. Chemie **1862**, 998) wollen gefunden haben, daß diese Verbindung identisch mit dem Kampferphoron sei, der Sdp. liege bei $225—240^0$, das Volumgewicht betrage bei $20^0 = 0{,}9614$. Erst in der allerletzten Periode wurde nachgewiesen, daß dieser Körper Carvenon $C_{10}H_{16}O$ ist (vgl. dieses).

Über eine neue Darstellungsweise des Kampfers, die vom Terpentinöl direkt zum Kampfer führen soll, vgl. DUSART (Z. **1867**, 351).

Mit dem Jahre 1871 beginnt KACHLER (A. **159**, 281) seine Untersuchungen in der Kampferreihe. Zunächst oxydiert er Kampfer mit Salpetersäure; bei dieser Oxydation hat man bisher Kampfersäure bekommen, außerdem erhielt SCHWANERT (A. **128**, 77) eine nicht kristallisierbare Säure, die er „Kamphresinsäure" nannte. Ferner beobachtete SCHLEBUSCH (B. **3** [1870], 591) dabei die Bildung kleiner Mengen eines Tetranitrokampfers. KACHLER beobachtete nun die Entstehung des salpetersauren Kampfers. Als wichtigstes Ergebnis seiner Arbeit müssen wir jedoch die Isolierung der Kamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ bezeichnen; die übrigen entstehenden sauren Produkte werden späterhin Erwähnung finden.

WEYL (B. **1** [1868], 94) hatte vorher seine Arbeit „Zur Charakteristik des Kampfers und der Kampfersäure" veröffentlicht und kommt dabei zu der gleichen Ansicht wie TOLLENS und FITTIG, daß der Kampfer kein Aldehyd sei, sondern ein Keton. „Trägt man bei der Erörterung der Frage nach dem chemischen Charakter des Kampfers den angeführten Tatsachen Rechnung, so drängt sich die Vermutung auf, daß er ein Aceton ist, in welchem die zweiwertige Gruppe CO durch zwei Affinitäten eines in sich zusammenhängenden Kohlenwasserstoffs C_9H_{16} gesättigt ist." W. zieht alsdann die Reduktion mit Jodwasserstoff heran, indem er sowohl die Kampfersäure, als auch den Kampfer reduziert und hierbei eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, unter diesen auch $C_{10}H_{20}$, gewinnt. So richtig die Schlüsse, welche W. aus der Entstehung der Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$ zieht, für die Konstitution des Kampfers sind, so wenig beweisend sind die Schlüsse, die er aus den Reduktionsprodukten zieht; namentlich kommt er für die Konstitution der Kampfersäure als einbasische Säure zu falscher Auffassung. Die Umlagerungsfähigkeit der hydriert-cyklischen Verbindungen

durch saure Reagentien kannte man damals noch nicht, so daß man sich nicht scheute, aus Reaktionsprodukten die in sauren Lösungen erhalten wurden, beweisende Schlüsse bezüglich der Konstitution des Ausgangsmoleküls zu ziehen.

Auch Berthelot (Bl. II, **11**, 98; J. **1869**, 334) faßt die Kampfersäure als eine Verbindung von Ameisensäure und Acetonsäure $C_9H_{16}O_3$ auf.

Zu anderer Auffassung über die Konstitution des Kampfers kommt V. Meyer (B. **3** [1870], 116). Zunächst stellt er fest, daß die Kampfersäure zweibasisch ist, wie schon aus den Versuchen von Moitessier (J. **1866**, 410) gefolgert werden konnte, der bei der Destillation des kampfersauren Kupfers einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} gewann. V. Meyer zieht alsdann besonders für die Konstitution des Kampfers seine Umwandlung in Cymol und seine Nichtreduzierbarkeit mit Natriumamalgam heran. Gegen die Alkoholnatur spreche am meisten, daß er mit Chloracetyl nicht reagiere (vgl. auch Baubigny, C. **1868**, 831), so daß M. schließlich zu der Ansicht kommt, daß der Kampfer wahrscheinlich ein Oxyd sei, indem er besonders die Oxydation des Kampfercymols durch Fittig und Ferber (Z. **1865**, 289) zur Uvitinsäure bzw. durch Fittig, Köbrich und Jilke (A. **145**, 144) zur Terephtalsäure zum Beweise heranzieht.

Auch Hlasiwetz (B. **3**, 539) kommt zu der Ansicht, daß der Kampfer weder ein Aldehyd, noch Keton, noch Alkohol, sondern ein Oxyd sei, jedoch nimmt er im Gegensatz zu V. Meyer mehrere Kohlenstoffringe an, indem er sich besonders auf die vermeintliche Synthese eines Terpens von seiten Bauers stützt (C. **1869**, 441), der vom Amylen ausgeht, ferner besonders auf die Bildung der Pimelinsäure, die beim Schmelzen der Kampfersäure mit Kalihydrat entstehe (C. **1868**, 255).

Kachler kommt in einer zweiten Abhandlung (A. **161**, 259) zu Beginn des Jahres 1872 auf die Kampfolsäure und Kampfinsäure zu sprechen und zeigt, daß beide identisch sind; hiermit fällt ein Hauptgrund weg für die Annahme, daß der Kampfer Aldehydnatur besitze.

Fassen wir die wichtigsten Resultate, welche sich aus den Arbeiten in der Periode 1857—1872 für die Erkenntnis der Eigenschaften des Kampfers ergaben, zusammen, so ist in bezug auf das Vorkommen des Kampfers wenig Neues gefunden worden. Für die künstliche Darstellung ist von großer Wichtigkeit, daß Berthelot zeigt, daß Kampfen ein Kohlenwasserstoff, den er in dieser Periode in reinem Zustande gewinnt und den er als die zum Kampfer gehörige Base ansieht, durch Oxydation in Kampfer übergeht. In physikalischer Hinsicht sind keine wesentlichen neuen Beobachtungen hinzugefügt worden. Unter den chemischen Reaktionen ist von besonderem Interesse die Reduktion des Kampfers in indifferenten Lösungsmitteln mit Natrium. Diese Umsetzung sei, wie man zuerst glaubte, durch die alkoholische Natur des Kampfers hervorgerufen, aber bereits Baubigny zeigte, wie erwähnt, daß der Kampfer mit Acetylchlorid nicht reagiere und Hlasiwetz faßt diese Reaktion ganz richtig auf, indem er sagt: „Wahrscheinlich also enthält doch der Kampfer einen Anteil Wasserstoff, der in der Nähe des Sauerstoffs gelagert ist.“ Als wichtigstes

Oxydationsergebnis des Kampfers ist aus dieser Periode die Darstellung der Kampforonsäure KACHLERS zu erwähnen. Alle anderen Reaktionen, wie die Einwirkung von Halogen, PCl_5 usw., so wichtig sie späterhin für den Abbau des Kampfers wurden, waren bis dahin wenig durchsichtig. — Über die Konstitution des Kampfers waren die Ansichten der Chemiker, wie am Schlusse der vorigen Periode, noch geteilt. Die Entwicklung der organischen Chemie in dieser Periode, in der man dazu kam, für die Benzolderivate einen besonderen Kern anzunehmen, mußte auch von Einfluß sein auf die Auffassung der Konstitution des Kampfers; daß letzteres Molekül in Cymol überging, das man als Benzolabkömmling erkannt hatte, veranlaßte einen Teil der Chemiker, cyklische Anordnung der Atome auch im Kampfermolekül anzunehmen. Jedoch nicht alle waren dieser Ansicht, sondern wollten das Cymolmolekül erst während der Wasserabspaltung zustande kommen lassen. Als zweites Moment für die Auffassung der Konstitution des Kampfers, das ebenfalls in der Entwicklung der organischen Chemie lag, war die Erkennung und Abtrennung der Klasse der Ketone, die man als Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole scharf charakterisierte. So kommt es, daß zu Beginn des Jahres 1872 der eine Teil der Chemiker den Kampfer als Aldehyd, der andere als Keton, der dritte als Oxyd ansah; nur in der Auffassung, daß der Kampfer kein Alkohol sei, scheint man sich einig gewesen zu sein.

So lagen die Verhältnisse zu Beginn der nächsten Periode 1872—1887 in der Kampferfrage verworrener denn je; und noch lange sollte es dauern, ehe man sich am Schluß dieser Periode zu der Ansicht durchrang, daß im Kampfer ein cyklisches Keton vorliegt, wie WEYL bereits im Jahre 1868 angenommen hatte, und ehe besonders durch die physikalisch chemische Untersuchungsmethode erkannt wurde, daß im Kampfer ein bicyklisches Keton vorliegt. Waren diese Ergebnisse, die die Periode bis zum Jahre 1887 zeitigte, auch groß, so sollte es doch erst der nächsten vorbehalten bleiben, völlige Klarheit über die Konstitution des Kampfers zu bringen.

Nicht hoch genug kann das Verdienst BREDTS für die Erkenntnis der Konstitution des Kampfers und der mit ihm nahe verwandten Verbindungen angeschlagen werden, welcher zeigte, daß an der Ringbildung die Isopropylgruppe beteiligt ist und die heute allgemein angenommene Formel für den Kampfers aufstellte. Gelegentlich der Besprechung der Konstitution und Geschichte des Kampfers wird eingehend erörtert werden, wie sich seit dem Jahre 1872 in den beiden letzten Perioden die allmähliche Entwicklung in der Erkenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kampfers gestaltete, welche Hindernisse aus dem Wege geräumt werden mußten, und welches Beobachtungsmaterial herbeigebracht wurde, um schließlich in der Formel BREDTS ein Molekül zu konstruieren, das in seinem Bau allen bisherigen Reaktionen gerecht wird.

Wie wenig jedoch die von BREDT vorgeschlagene Formel zunächst allgemein angenommen wurde, erkennt man aus folgender Stelle („Struktur-

und stereochemische Studien in der Kampfergruppe" von OSSIAN ASCHAN, Helsingfors 1895, S. 43): „Jedes für sich genommen, genügen diese Argumente kaum zur Erlangung eines bestimmten Urteils. Wenn man sie aber zusammen, eins nach dem anderen, erwägt, fällt der Totaleindruck nicht zum Gunsten der BREDTschen Anschauung aus. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse sehe ich mich deshalb veranlaßt auszusprechen, daß auch die genannte Formel dem Verhalten der Kampferverbindungen nicht genügend Rechnung trägt." S. 45: „Von den zur Zeit bekannten Formeln für Kampfer bzw. Kampfersäure steht keine mit den bekannten Tatsachen völlig in Übereinstimmung."

In den letzten beiden Perioden gelang es auch, über das Vorkommen des Kampfers Klarheit zu gewinnen: alte Angaben über das Vorkommen in ätherischen Ölen konnten berichtigt, neue Angaben den alten richtigen hinzugefügt werden. Auch gelang es schließlich HALLER, den Kampfer zunächst partiell zu synthetisieren, bis schließlich KOMPPA die Darstellungsweisen des Kampfers durch eine Totalsynthese krönen konnte.

Das **Vorkommen des Kampfers**, die Stammpflanzen nach dem natürlichen Pflanzensystem geordnet, ist folgendes:

Zingiberaceae.

Das Siam-Cardamomenöl (*Amomum Cardamomum* L.) unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung wesentlich von dem Malabar- und anderen Cardamomenölen; die Siam-Cardamomen werden wegen ihres kampferartigen Geruchs als „Camphor seeds" bezeichnet. Bei der Wasserdampfdestillation (SCH. **1897**, II, 9) wurden 2,4 $^0/_0$ eines bei gewöhnlicher Temperatur halbfesten, nach Kampfer oder Borneol riechenden Öles erhalten, $d_{42} = 0{,}905$, $\alpha_D = +38^0\,4'$. Zur Abscheidung des Stearoptens wurde das Öl in Eis gestellt und dann mit der Zentrifuge abgeschleudert, wobei 800 g Öl 100 g Kristalle lieferten. In heißem Petroläther gelöst, schieden sich beim Erkalten ca. 50 g fast reines Borneol ab, während die Petroläther-Mutterlauge beim Verdunsten Kampfer vom Smp. 176—178^0 hinterließ; der Smp. seines Oxims lag bei 118^0, $[\alpha]_D = +45^0\,17'$ (alkoh. Lösung). d-Borneol und d-Kampfer sind zu ungefähr gleichen Teilen im Siam-Cardamomenöl vorhanden.

Lauraceae.

Am längsten bekannt dürfte der Kampfer aus dem Kampferbaum (*Laurus Camphora* L.) (vgl. oben Einleitung) selbst bzw. aus dessen ätherischem Öl sein. Nichtsdestoweniger ist auch in anderen Ölen, so in dem Rosmarinöl, seit sehr langer Zeit der sich in kristallinischem Zustande abscheidende Kampfer beobachtet worden. Über das Kampferöl ist zu den oben bereits gebrachten Mitteilungen noch folgendes hinzuzufügen. Durch Wasserdampfdestillation der getrockneten Blätter des Kampferbaums (SCH. **1892**, II, 11) wurden 1,8 $^0/_0$ Öl erhalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu einem Brei von Kampfer —

Smp. 175° — erstarrte. Das von dem Kampfer abgesaugte Öl zeigte den Sdp. 170—270° und hatte dieselben Eigenschaften wie gewöhnliches flüssiges Kampferöl. Durch Wasserdampfdestillation des Wurzelholzes des Kampferbaums ergaben sich 4 % Öl, $d_{45} = 0{,}957$, das ebenfalls zum größten Teil aus Kampfer — bestand — Smp. 175°; auch hier siedete der flüssige Anteil von 165—270°. Schon MARTIUS hatte gefunden, daß das flüssige Kampferöl prozentisch genau so zusammengesetzt ist wie der Kampfer. Auch die frischen Blätter des Kampferbaums wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen (HOOPER, Pharm. Journ. London **56** [1896], 21), wobei man 1 % Öl gewann: $d_{15} = 0{,}9322$, $\alpha_D = +\ 4^0\,32'$; der Kampfergehalt des Öles belief sich auf 10—15 %, während aus einer zweiten Sorte Blätter ein Öl gewonnen wurde, das 75 % Kampfer enthielt. Außer dem Kampfer sind an sauerstoffhaltigen Bestandteilen im Kampferöl ca. 5—6 % Cineol (SCH. **1888**, II, 8) vorhanden, ferner Borneol (SCH. **1904**, I, 58), Terpineol (SCH. **1888**, I, 9; **1889**, I, 8), Safrol (SCH. **1885**, II, 7), Eugenol (SCH. **1886**, I, 5), ein blaues Öl und auch etwas Acetaldehyd. Wir sehen, daß diese sauerstoffhaltigen Verbindungen den verschiedensten Körperklassen angehören; über die im Kampferöl aufgefundenen Kohlenwasserstoffe d-Pinen, Phellandren, Dipenten und Cadinen vgl. diese Moleküle.

Aber auch in den Ölen anderer Lauraceen findet sich der d-Kampfer, so im Sassafrasöl (*Sassafras officinale* Nees.). Die Rinde und das Holz älterer Bäume sollen geruchlos sein, während die Blätter usw. zwar schwachen Geruch zeigen, jedoch nicht jenen des Safrols. In dem Holze jüngerer Bäume befinden sich Ölzellen, die aber später resorbiert werden. Am längsten bekannt ist das durch Wasserdampfdestillation des Wurzelholzes, vorzüglich aber der Wurzelrinde, gewonnene Öl, Teile des Sassafrasbaumes, welche am reichsten an ätherischem Öl sind. Die Wurzelrinde liefert 6—9 %, das Wurzelholz selbst weniger als 1 % ätherisches Öl. POWER und KLEBER (Pharm. Rev. **14** [1896], 101) gewannen durch Wasserdampfdestillation aus lufttrockner Wurzelrinde 7,4 % ätherisches Öl, $d = 1{,}075$, $\alpha_D = +\ 3^0\,16'$. Aus diesem Öl wurde Safrol durch Ausfrieren, das Eugenol durch Ausschütteln mit Lauge entfernt; durch fraktionierte Destillation des zurückbleibenden Öles wurde Pinen und Phellandren gewonnen, aus der nächsten Fraktion d-Kampfer, nachgewiesen durch das Oxim vom Smp. 115°, ferner ergaben sich hochsiedende Anteile, in denen auch Sesquiterpen konstatiert wurde. P. und K. stellten die Zusammensetzung des Sassafraswurzelrindenöls fest zu:

Safrol	= 80,0 %
Pinen . . . . Phellandren	} = 10,0 %
d-Kampfer	= 6,8 %
Eugenol	= 0,5 %
hochsiedende Anteile und Rückstand	= 3,0 %
	100,3 %.

In einer dritten Lauracee (*Cinnamomum ceylanicum* Br.) wurde, und zwar durch Wasserdampfdestillation ebenfalls der Wurzelrinde (SCH. **1892**, II, 46), ein ätherisches Öl gewonnen und in diesem Kampfer nachgewiesen, während das Wurzelholz selbst kein ätherisches Öl enthält. Der Kampfer ist in großen Mengen in dem Wurzelrindenöl vorhanden und scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus. Das Vorkommen des Kampfers in der Wurzel des Ceylon-Zimtstrauches wurde bereits von TROMMSDORFF (TROMMSD. Handbuch der Pharm. **1827**, 666) und von DUMAS und PÉLIGOT (A. **14** [1835], 50) festgestellt.

Schließlich wurde im Apopinöl (*Laurus* spec.) von KEIMAZU (Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Nr. **253**, März 1903) Kampfer nachgewiesen. Das ätherische Öl selbst wird auf Formosa gewonnen und besitzt große Ähnlichkeit mit jenem des Kampfers; nach dem Produktionsort Aupin wird es Apopinöl genannt. K. fraktionierte das Öl und erhielt aus 1000 Teilen 1. bis 180° 29 Tl.; 2. 180—190° 63 Tl.; 3. 190—195° 109 Tl.; 4. 195—200° 209 Tl.; 5. 200—205° 213 Tl.; 6. 205—210° 151 Tl.; 7. 210—215° 107 Tl.; 8. über 215° 79 Tl.; 9. Verlust und Wasser 40 Tl. Der Kampfer wurde in den Fraktionen 4, 5 und 6 nachgewiesen (Oxim Smp. 117—118°); das Oxim drehte links, während der Kampfer selbst rechtsdrehend war.

Labiatae.

Das Spiköl (*Lavandula Spica* D. C.) wird in Südfrankreich in analoger Weise wie das Lavendelöl dargestellt. Die Spiklavendel wächst in den Mittelmeerländern ähnlich verbreitet wie die echte Lavendel (*Lavandula vera* D. C.); in den unteren Bergregionen bis zu ca. 750 m findet sich besonders die Spiklavendel, während die echte Lavendel hauptsächlich erst von dieser Höhe ab vorkommt bzw. angebaut wird (vgl. hierzu die Angaben von BIRCKENSTOCK, C. **1906**, I, 1896). Nach LAVAL (Journ. de Pharm. et Chim. V, **13** [1886], 599) liefern Spiklavendelblüten ungefähr 0,62 % ätherisches Öl. Vielfach wurden früher Spik- und Lavendelöl verwechselt. Der erste Bestandteil, der im Spiköl festgestellt wurde, ist Kampfer gewesen (KANE, J. pr. **15** [1838], 163 und LALLEMAND, A. **114** [1860], 198); häufig wurde angegeben, daß sich im Lavendelöl Kampfer befinde (SAUSSURE, A. ch. II, **4**, 318; II, **13**, 273; II, **49**, 225; A. **2** [1832], 863, PROUST und DUMAS, A. **6** [1833], 248), jedoch ist durch neuere Untersuchungen zweifellos festgestellt worden, daß das ätherische Öl von *Lavandula vera* D. C. keinen Kampfer enthält, daß sich demnach die widersprechenden Angaben der oben genannten Forscher auf Öle beziehen müssen, die nicht von *Lavandula vera* D. C. stammen. Außer Kampfer kommt im Spiköl auch Borneol vor (BRUYLANTS, C. **1879**, 616). Ausführliche Untersuchungen des Spiköls stammen von BOUCHARDAT und VOIRY (C. r. **106** [1888], 551) und von BOUCHARDAT (C. r. **117** [1893], 53, 1094); es wurden darin d-Kampfen, Cineol, l-Borneol, d-Kampfer, d-Borneol, ev. auch Terpineol und Geraniol nachgewiesen.

Das ätherische Öl von *Lavandula Stoechas* enthält d-Kampfer (SCH. **1905**, II, 40).

Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis* L.) wurde schon frühzeitig durch Wasserdampfdestillation gewonnen (ARNOLDI VILLANOVANI opera omnia **1595**, S. 589); im Mittelalter wird das Rosmarinöl vielfach erwähnt und gebraucht. Untersucht wurde es zuerst von GEOFFROY im Jahre 1720 (Mémoires de l'Acad. des Sciences de Paris **1721**, 163). SAUSSURE (A. ch. II, **13** [1820], 278) und KANE (J. pr. **15** [1838], 156) untersuchten es näher. Aber schon viel früher hatte man den Rosmarinkampfer in dem Öl beobachtet, so KUNKEL im Jahre 1685 in Berlin (JOH. KUNKEL, Probierstein, Frankfurt a. O. und Leipzig **1721**), ferner AREZULA in Kadix, auch PROUST gewann ihn im Jahre 1800 (TROMMSD. Journ. d. Pharm. **8**, II [1800], 221). Wir erkennen hieraus, daß der Kampfer im Rosmarinöl schon sehr lange bekannt ist, weil er sich aus alten Ölen absetzte. Das Rosmarinöl dreht rechts; SCH. u. Co. (SCH. **1889**, II, 55; **1891**, I, 41 und **1897**, II, 56) fanden darin 5,4—5,8 % Bornylacetat, der durch Acetylieren festgestellte Gehalt an Borneol belief sich auf 16,8—18,8 %. GILDEMEISTER und STEPHAN (Ar. **235** [1897], 585) untersuchten das Öl ausführlich und wiesen darin Pinen, Kampfen, Cineol, Kampfer, Borneol usw. nach. LALLEMAND (A. **114** [1860], 197) beobachtete, daß das Stearopten des Rosmarinöls Kampfer enthält. MONTGOLFIER (Bl. II, **25** [1876], 17) fand, daß der Rosmarinkampfer $C_{10}H_{16}O$ ein Gemisch der rechts- und linksdrehenden Modifikation sei und BRUYLANTS endlich konstatierte, daß das Stearopten des Öles nicht allein Kampfer, sondern auch Borneol enthält.

Nach diesen Untersuchungsresultaten muß es natürlich zweifelhaft erscheinen, ob der von früheren Beobachtern angegebene Rosmarinkampfer reiner Kampfer $C_{10}H_{16}O$ gewesen ist, oder ob ihm nicht vielmehr Borneol beigemengt gewesen ist.

Das Basilikumöl (*Ocimum Basilicum* L.) wechselt in seiner Zusammensetzung je nach seinem Ursprungsort. Das Basilikumöl von Réunion wurde von BERTRAM und WALBAUM (Ar. **235** [1897], 176) näher untersucht. Sie stellten darin fest 1. d-Pinen, 2. Cineol, 3. d-Kampfer (Kampferoxim Smp. 118°), 4. Methylchavicol; aus letzterem Körper besteht der größte Teil des Öles. — Auch das Öl von *Ocimum canum* enthält reichliche Mengen Kampfer; vgl. hierzu den Bericht von ROURE-BERTRAND FILS, April **1903**, 29, 30.

Ob Kampfer im Salbeiöl (*Salvia officinalis* L.) vorkommt, muß dahingestellt bleiben. Zwar beobachtete GEOFFROY im Jahre 1720 in dem Öl ein auskristallisiertes Stearopten (Mémoires d. l'Acad. des Sciences de Paris **1721**, 163); auch ROCHLEDER (A. **44** [1842], 4) hat durch Oxydation des Salbeiöls Kampfer erhalten, aber schon durch die Untersuchung von SUGIURA und MUIR (Soc. **33** [1878], 292; Soc. **37** [1880], 678) wurde es zweifelhaft, ob nicht vielmehr Borneol vorliegt, bis schließlich SCH. u. Co. (SCH. **1895**, II, 40) an einem Dalmatineröl nachweisen konnten, daß Salbeiöl nur Borneol enthält. Ausgeschlossen ist ja allerdings nicht, daß in Ölen anderer Provenienz sich wirklich Kampfer findet, so fand WALLACH (Nachr. Königl. Ges. d. Wiss. Gött. 1905, Heft 1; C. **1905**, II, 674) in einem aus breitblätterigen Salbei gewonnenen Öl (*Salvia grandiflora ?*) l-Kampfer.

Compositae.

Das ätherische Öl der Composite *Osmitopsis asteriscoides*, welche in Südafrika einheimisch ist, wurde von v. GORUP-BESANEZ (A. **89** [1854], 214) näher untersucht: $d_{16} = 0{,}931$. Bereits in D. C. Prodrom. finden wir die Angabe, daß genannte Spezies sich durch kampferreiche Öle auszeichnet. Durch fraktionierte Destillation wurde ein Vorlauf erhalten, der hauptsächlich von 176—178° siedete; ca. $^2/_3$ des Öles gingen bis 188° über. „Bei dieser Temperatur wurde die Vorlage gewechselt und es ging nun bis 206° ein gelblich gefärbtes Öl über; bei 206—208° zeigte sich im Retortenhalse ein kristallinischer sehr geringer Beschlag, der offenbar Kampfer war." — Es sei nebenher erwähnt, daß der niedriger siedende Anteil (ca. 178°) zweifellos Cineol gewesen ist. Es muß demnach dahingestellt bleiben, ob der kampferartige Geruch des Öles nicht vielmehr vom Cineol herrührte, so daß eine neue Bestätigung des Vorkommens des Kampfers in diesem Öle sehr erwünscht ist.

Während bisher in allen Fällen der Kampfer als d-Kampfer oder razemischer Kampfer (Rosmarinöl) erkannt oder wahrscheinlich gemacht worden ist, findet sich die l-Modifikation bedeutend seltener in der Natur; sie wurde bisher nur in drei Compositen aufgefunden.

Das ätherische Öl von *Artemisia herba alba* Asso, einer Pflanze, die in Algier sehr verbreitet ist und als Heilmittel dient, wurde durch Wasserdampfdestillation des frischen, nichtblühenden Krautes von GRIMAL in einer Ausbeute von 0,3 % gewonnen (Bl. III, **31** [1904], 694), $d_{15} = 0{,}9456$, $n_D = 1{,}47274$, $[\alpha]_D = -15^\circ 38'$, S. Z. = 6,46, E. Z. = 89,23, Estergehalt 31,15 %, während sich freier Alkohol zu 12,65 % berechnet; es wurden von G. im Öle l-Kampfen, Cineol und l-Kampfer nachgewiesen.

Das Mutterkrautöl (*Matricaria Parthenium* L.) liefert nach DESSAIGNES und CHAUTARD (J. pr. **45** [1848], 45) durch Abkühlen der um 200° siedenden Fraktionen l-Kampfer: Smp. 175°, Sdp. 204°, $[\alpha]_D = -33{,}13^\circ$. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen stehen die Resultate, welche SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 71) erhalten haben, als sie ein Öl aus Material eigener Anpflanzung in Miltitz destillierten: Ausbeute = 0,068 %, $d_{15} = 0{,}960$; bereits bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich aus dem Öle Kristalle von Borneol ab (vgl. dieses). „Die Gegenwart von Kampfer haben wir nicht feststellen können."

Das Rainfarnöl (*Tanacetum vulgare*) wurde zuerst von PERSOZ (C. r. **13**, 436) untersucht; durch Behandlung des Öles mit Chromsäure gewann P. Kampfer, er läßt jedoch die Frage offen, ob der Kampfer ursprünglich im Öl vorhanden war oder nicht. BRUYLANTS (B. **11**, 449) schied Tanaceton mittels Bisulfit ab; durch fraktionierte Destillation erhielt er alsdann einen Anteil vom Sdp. 203—205°, der bei der Oxydation Kampfer lieferte, so daß BRUYLANTS annimmt, daß nicht ursprünglich Kampfer im Rainfarnöl enthalten sei, sondern ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$. SCH. u. Co. (SCH. **1895**, II, 35) konnten dagegen nachweisen, daß im Rainfarnöl ein Gemenge von Borneol und l-Kampfer vorkommt; sie trennten dies dadurch,

daß sie Borneol in den sauren Bernsteinsäureester nach HALLERS Angaben (C. r. **108**, 1308) überführten. „Auf diese Weise wurde eine große Menge Camphor und verhältnismäßig sehr wenig Borneol erhalten. Die Identität mit dem Camphor wurde durch Darstellung des bei 116° schmelzenden Camphoroxims bewiesen. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab, daß hier nicht der gewöhnliche rechtsdrehende Camphor vorlag, sondern die viel seltenere linksdrehende Modifikation. Die Drehung des Borneols konnte der zu geringen Quantität wegen nicht bestimmt werden.“ —

Betrachten wir das Vorkommen des Kampfers, so sehen wir, daß er in größerer Menge nur im Kampferöl vorkommt, daß allerdings der Kampferbaum diese Verbindung massenweise hervorbringt. Häufig findet sich der Kampfer von Borneol begleitet, als dessen Oxydationsprodukt wir ihn ansehen müssen: wahrscheinlich findet die Oxydation des Borneols auch in der Pflanze statt und wir müssen annehmen, daß das Vorkommen des Kampfers in der Wurzelrinde auf der Aufspaltung eines komplizierteren Moleküls, wahrscheinlich auch hier eines Glukosids, beruht, welches die Fortbewegung des Kampfers in der Pflanze besorgt.

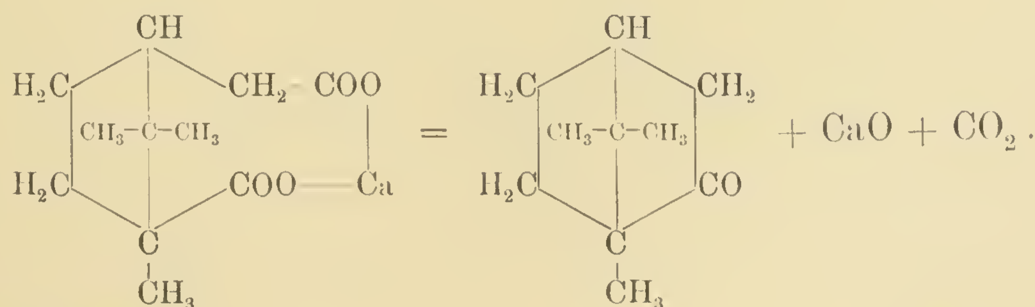
Über die Bildung des Kampfers im Kampferbaum bringen TSCHIRCH und SHIRASAWA Mitteilungen (Ar. **240**, 257; C. **1902**, II, 133). Der Kampfer wird als Umwandlungsprodukt eines ätherischen Öles betrachtet, welches in Ölzellen gebildet wird, die sich in allen Teilen des Baumes befinden. Diese Ölzellen entstehen schon frühzeitig und entwickeln sich in derselben Weise wie die der übrigen Lauraceen. Anfangs sei das Öl in den Zellen gelb, später farblos und leicht flüchtig, ein Stadium, in welchem es leicht Kampfer abscheide. Die Verbreitung des Kampfers durch den ganzen Holzkörper geschehe von den Ölzellen aus, deren Zahl von den klimatischen Standortsverhältnissen abhänge.

Die Abscheidung des Kampfers aus einem ätherischen Öl kann man durch starkes Abkühlen und Abschleudern bewirken; jedoch findet sich der Kampfer häufig nicht in so großen Mengen, daß dieses Verfahren direkt anzuwenden ist. Es muß vielmehr eine sorgfältige fraktionierte Destillation vorhergehen; alsdann kann man die ca. von 200—210° siedenden Anteile in das Oxim (vgl. dieses) überführen, letzteres mittels verd. Schwefelsäure in wäßrige Lösung bringen und durch Ausziehen mit Äther von verunreinigenden Bestandteilen befreien. Jedoch ist diese Methode keine quantitative, auch kann man aus dem Oxim den Kampfer nicht regenerieren. Ist Borneol zugegen, so führt man letzteres in den sauren Phtalsäureester über und entzieht der alkalischen Lösung den Kampfer mittels Äther. Auch kann man in gewissen Fällen den Kampfer durch Reduktion zunächst in Borneol überführen, dieses abscheiden und alsdann das Borneol wieder in Kampfer zurückverwandeln (vgl. auch Identifizierung des Kampfers).

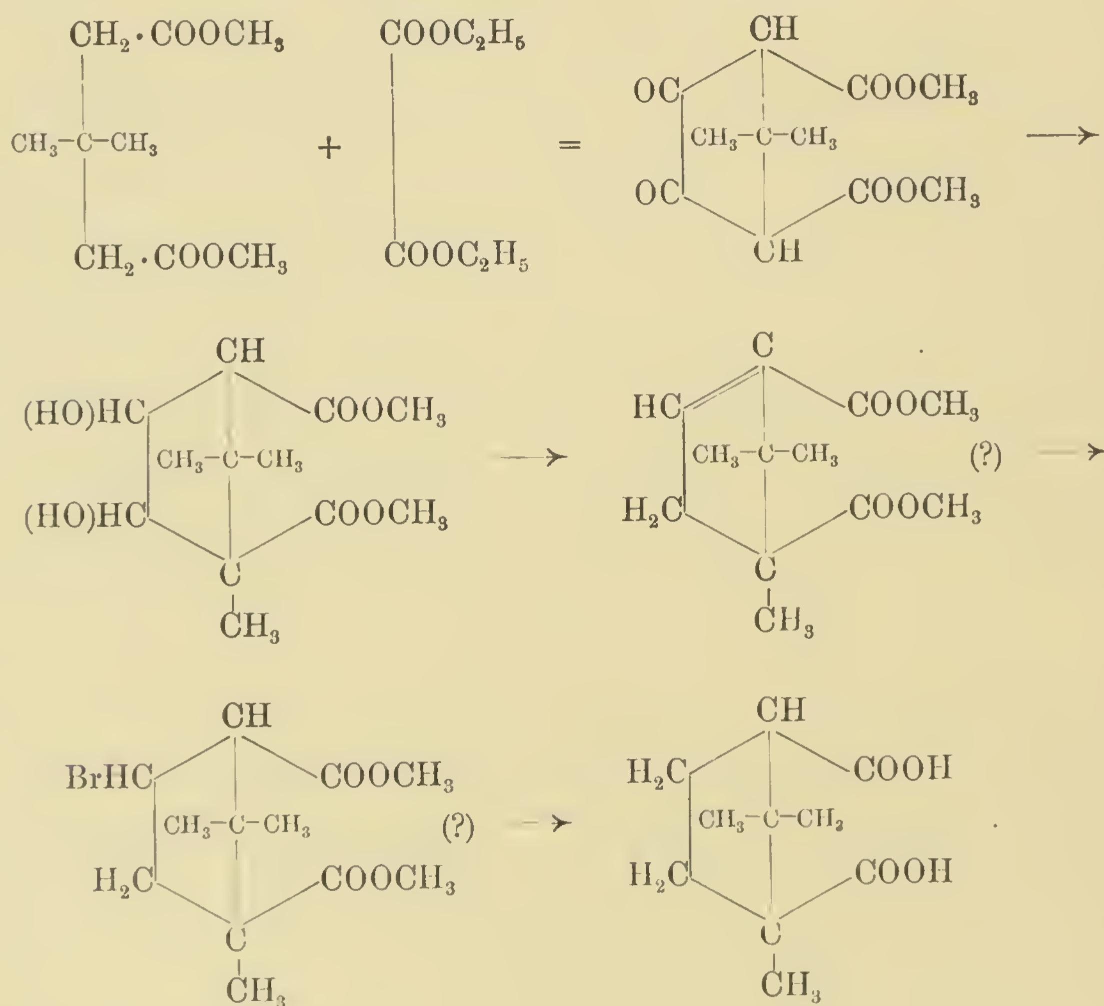
Über die Bestimmung des Kampfers im Kampferöl vgl. LÖHR (Chem. Ztg. **25**, 292). —

Konnten wir feststellen, daß der Kampfer sehr früh beobachtet wurde, so reicht auch seine künstliche Darstellung weit zurück. Zuerst wurde er durch Oxydation im Jahre 1841 von PELOUZE aus dem Borneokampfer erhalten; gleichzeitig von GERHARDT und CAHOURS aus dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ des Baldrianöls, der sich als identisch mit dem Borneol herausstellte. Die weitere Darstellung des Kampfers gelang BERTHELOT (A. **110**, 367), als er Kampfen mit Platinmohr und späterhin, im Jahre 1868, mit Chromsäure oxydierte (vgl. oben); auch RIBAN (Bl. II, **24**, 17) erhielt Kampfer durch Oxydation des Kampfens mit Chromsäuregemisch. Es ist zweifellos, daß bei der Oxydation des Kampfens zum Kampfer, wie wir heute wissen, zuerst Isoborneol gebildet wird, welches durch Oxydation in Kampfer übergeht. Daß letztere Reaktionen vor sich gehen, wurde von MONTGOLFIER, der diesen Alkohol „camphol instable" nannte, von HALLER, der ihn als „Isokamphol" bezeichnete und schließlich von BERTRAM und WALBAUM dargetan, die ihn Isoborneol nannten. Die Überführung des Pinens in Kampfer beruht ebenfalls zunächst darauf, daß man entweder Pinenhydrochlorid gewinnt, aus diesem Kampfen dargestellt und letzteres in Isoborneol überführt, das man alsdann oxydiert, oder aber, man behandelt das Pinen mit anderen Säuren, wobei sich Ester des Borneols bilden; jedoch scheinen diese Säuren absolut wasserfrei sein zu müssen, um diesen Übergang vom Pinen zum Borneol bzw. Isoborneol zu bewirken. Jedenfalls ist diese Reaktion zunächst von untergeordneter Bedeutung und bedarf neuer Bearbeitung. Über die Darstellung des Kampfers nach dem D.R.P. 134553 (ist inzwischen gelöscht) aus Pinen und Oxalsäure vgl. SCHINDELMEISER (Ж. **34** [1904], 954; C. **1903**, I, 515); dieser erhielt nach dem erwähnten Verfahren keinen Kampfer, sondern vorzugsweise Ester des inaktiven Borneols. Schließlich sei bemerkt, daß der Kampfer aus dem Dikampfer (Dikampfandion [1, 4]) $\left(C_8H_{14}\lt{}^{CH—}_{CO}\right)$ durch Einwirkung von Natrium in Toluollösung entsteht (ODDO, R. A. L. V, **6**, 146). Ferner bildet sich Kampfer neben einem Körper vom Smp. 79° beim Erhitzen von 1-Aminokampfen mit Essigsäureanhydrid (FORSTER, Soc. **79**, 651), auch durch Eingießen einer Lösung von 1-Hydroxykampfen (1 g) in Vitriolöl (10 ccm) in Wasser (FORSTER, Soc. **79**, 652). — Über die Darstellung des Kampfers vgl. auch unter Pinen, Kampfen, Borneol und Isoborneol.

Eine Partialsynthese führten alsdann HALLER (Bl. III, **15**, 324) und BREDT und v. ROSENBERG (A. **289**, 5) aus, indem sie homokampfersauren Kalk im CO_2-Strome destillierten:



Diese Partialsynthese ist in letzter Zeit von KOMPPA (B. **36** [1903], 4332) in eine Totalsynthese umgewandelt worden dadurch, daß er die Kampfersäure synthetisierte. Indem K. den β,β-Dimethylglutarsäuremethylester mit Oxalester kondensierte, gelangte er zum Diketoapokampfersäuremethylester; durch Methylierung dieses Esters erhielt er Diketokampfersäureester. Natriumamalgam führt diesen Ester in einen Dioxyester über, dessen Säure durch Kochen mit Jodwasserstoff eine ungesättigte Kampfersäure liefert. Wird nun Bromwasserstoff an diese angelagert, so erhält man durch Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig eine ölige Säure, welche außer einer nichtanhydrisierten Kampfersäure inaktives Kampfersäureanhydrid liefert; das von K. dargestellte Anhydrid schmolz bei 117—119° und lieferte durch Hydratation eine Säure vom Smp. 200—202°, ein Schmelzpunkt, den CHAUTARD bereits für die inaktive Kampfersäure gefunden hatte. Wir haben folgende Reaktion:



In allerletzter Zeit konnte KOMPPA seine Synthese vervollständigen, indem er aktiven Kampfer gewann.

Physik. Eig. des Kampfers. Der Smp. des aktiven Kampfers liegt bei 176,3—176,5°, Sdp.$_{759}$ = 209,1° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; nach FÖRSTER, B. **23** [1890], 2983).

Über die Änderung des Schmelzpunktes durch Druck vgl. HULETT (Ph. Ch. **28**, 656).

Smp. 178,4°, $[\alpha]_D$ = + 41,44° und − 42,76° (HALLER, C. r. **105** [1887], 229).

Smp. 175°, Sdp. 204° (LANDOLT, A. **189** [1877], 333).

Smp. 175°, Sdp. 204°, $[\alpha]_D = \pm 44{,}22°$ (in 20 %iger alkoh. Lösung) (BECKMANN, A. **250** [1889], 352).

Der Kampfer ist elastisch, läßt sich daher nur schwer pulvern, außer unter Zusatz von Alkohol, Äther, Petroläther usw.

Das Drehungsvermögen des Kampfers wird durch die Konzentration der Lösung und die Natur des Lösungsmittels beeinflußt (LANDOLT, a. a. O., und RIMBACH, Z. für Ph. Ch. **9** [1892], 701). — Über die Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen des Kampfers und dem Molekulargewichte einiger Lösungsmittel siehe MOREAU, Journ. pharm. chim. 5, **30**, 14. — Über die spec. Drehung des Kampfers in verschiedenen fetten Ölen siehe CHABOT, C. r. **111**, 231; C. **1890**, II, 444.

Die Kristalle des Kampfers sind hexagonal (DESCLOISEAUX, J. **1859**, 508).

Über das Brechungsvermögen des Kampfers vgl. LANDOLT (P. **117**, 353; **122**, 545; **123**, 595; J. **1862**, 23; **1864**, 101); KANONNIKOW (Ж. **15**, 466); GLADSTONE (Soc. **23**, 101; **59**, 590); NERNST (A. **250**, 373).

Über das Drehungsvermögen des Kampfers vgl. BIOT (Sur la polarisation circulaire, Mém. de l'Acad. des sciences **XIII**, 144 und „Sur l'huile isomère au camphre naturel", C. r. **9** [1839], 621).

Das Drehungsvermögen des Kampfers beträgt für $[\alpha]_D = +55{,}4° - \alpha \cdot q$, wobei q die in 100 Teilen Lösung enthaltene Menge Lösungsmittel angibt und wobei der Koeffizient α von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist; es ist $\alpha = 0{,}1372$ für Alkohol, $= 0{,}04383$ für Essigäther, $= 0{,}1630$ für Benzol; es ergibt sich für absoluten Alkohol $[\alpha]_D = 54{,}38° - 0{,}1614 \cdot q + 0{,}000369 \cdot q^2$ (LANDOLT, A. **189**, 334). Löst man 8,073 Teile Kampfer in 91,927 Teilen Alkohol, so ist $[\alpha]_D = 42{,}4°$.

Über das Drehungsvermögen des Kampfers im gasförmigen Zustande vgl. BIOT (Mém. de l'Acad. **2**, 114; s. auch oben) und GERNEZ (Ann. scient. de l'École norm. sup. **1**, 1; LANDOLT, „Das optische Drehungsvermögen org. Substanzen", II. Aufl., S. 36); es wird bewiesen, daß die Aktivität eine Eigenschaft des Kampfermoleküls ist und daß sie herrühren muß von der Anordnung der Atome in demselben; es wurde für Kampfer gefunden:

Aggregatzustand	Temperatur	Kampfer, rechtsdrehend		Länge der Röhre in dcm	$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{d \cdot l}$
		d, bezogen auf H_2O	α		
Geschmolzen	204°	0,812	31,46°	0,5509	70,33
Dampfförmig	220°	0,003843	10,98°	40,63	70,31

Gefundene Dampfdichte bei 220° = 5,369,
Theoretische „ „ = 5,252.

Über die Absorption von Kampferdampf durch Kohle vgl. NAUMANN (Handbuch der Chemie, S. 401).

Kleine Stückchen Kampfer rotieren lebhaft auf Wasser; ist jedoch eine Spur Fett oder Öl zugegen, so findet kein Rotieren statt (vgl. Biot, Dutrochet, Joly u. Boisgiraud, C. r. **12**, 2, 29, 126, 598, 621, 625, 626, 667, 668, 673, 690 und **14**, 345, 577, 578, 684, 729, ferner Casamajor, Hart und Tomlinson, Chem. N. **36** [1877], 191; **51** [1885], 109, 277 und **52** [1885], 50). Nach Tomlinson rotiert Kampfer auch auf Quecksilber. Die Erklärung liege in der von Mensbrugghe gemachten Beobachtung von der Oberflächenspannung.

Über Kristallisation ist zu bemerken, daß der Kampfer aus niedrig siedendem Benzin und anderen, nicht mit Wasser mischbaren, unter 200° siedenden Lösungsmitteln in Pulverform ausfällt (Schmidt, D. R. P. 87614, 92992; Frdl. **IV**, 1309).

Das Molekularbrechungsvermögen beträgt 74,43 (Kanonnikow, J. pr. II, **31**, 348).

Der Kampfer ist wenig löslich in Wasser (1 Teil Kampfer löst sich in 1300 Teilen Wasser von 20°) lösl. in 0,8 Teilen Weingeist vom Vol. 0,806 bei 12° (Saussure).

Das spez. Gewicht bei 10° beträgt 0,992; $d_{205,3} = 0{,}8110$ (Kuhara, Am. **11**, 246).

Die Molekularverbrennungswärme ist = 1402 Kal. (Louginine, A. ch. VI, **18**, 381) und = 1413,7 Kal. (Berthelot, A. ch. VI, **28**, 130 und Stohmann, Ph. Ch. **10**, 415).

Über das optische Drehungsvermögen des Laurineenkampfers im kristallisierten und amorphen Zustande vgl. Traube (Jahrbuch für Mineralogie **1896**, X, Beilageband, 788; C. **1897**, I, 145); der Kampfer kristallisiert hexagonal, trapezoëdrisch, die Rechtsdrehung ist für den kristallisierten und amorphen Zustand als gleich anzusehen. Nach v. Seher-Thoss (Z. für Kr. **23** [1894], 583) beträgt der Drehungswinkel nach rechts für 1 mm Plattendicke:

Weißes Licht	Strahl B	Strahl D	Übergangsfarbe	Strahl G
0,875°	0,455°	0,65°	0,73°	1,818°

Aus den Lösungen des Kampfers in verschiedenen Flüssigkeiten ergibt sich als maximale, für die reine, amorphe Substanz Gültigkeit habende spezifische Drehung $[\alpha]_D = +55{,}5°$ (vgl. Landolt, A. **189**, 332 und Rimbach, Ph. Ch. **9**, 698); danach ist der Rotationswinkel einer 1 mm dicken Schicht $[\alpha]_D = +0{,}55°$, wenn die Dichte gleich jener des kristallisierten Kampfers = 0,998 angenommen wird; dieser Wert ist nur etwas geringer als jener für die Kristalle gefundene $[\alpha]_D = +0{,}65°$; demnach scheint auch in diesem Falle die Aktivität des letzteren fast ganz von der molekularen Drehung herzurühren.

Für l-Kampfer, für welchen Haller (C. r. **105**, 229) den Smp. 178,6°, den Sdp. 204°, $d_{18} = 0{,}9853$ angibt, wurde die spezifische Drehung in alkohol. Lösung für rotes Licht ($\lambda = 635$) und $p = 10$ zu $[\alpha]_r = -33°$ gefunden, also übereinstimmend mit jener des Laurineenkampfers, da die

Formel für die spez. Drehung des letzteren ($[\alpha]_r = 45{,}25^0 - 0{,}1369 \cdot q$) (Biot, A. ch. III, **36**, 301) für $p = 10$ ($q = 90$) $[\alpha]_r = + 32{,}9^0$ ergibt (Chautard, Journ. d. pharm. chim. III, **44**, 13; J. **1863**, 555) (Alkohol, $p = 20$, $d_{20/20} = 0{,}8255$, $[\alpha]_{D_{20}} = - 44{,}22^0$; Beckmann, A. **250**, 253).

Über die Ermittelung der wirklichen spez. Rotation fester, aktiver Körper, im speziellen für den Kampfer, abhängig von der Konzentration und den verschiedenen Lösungsmitteln finden wir ausführliche Mitteilungen bei Landolt („Das optische Drehungsvermögen", S. 167). Aus den für die reine Substanz erhaltenen Zahlen ergibt sich schließlich im Mittel die ursprüngliche spez. Drehung des Kampfers bei der Temperatur 20^0 $[\alpha]_D = \pm 55{,}4^0$ mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0{,}4^0$.

Kampfer ist demnach in Lösung, im geschmolzenen und im dampfförmigen Zustande optisch aktiv, dagegen nicht in kristallinischer Form. Der Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel zeigt sich aus folgender Tabelle, wobei die Angaben auf $t = 20^0$ und $q = 40-90^0$ bezogen sind (Landolt, a. a. O., S. 564):

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für $q = 80$
Benzol	$55{,}40-0{,}1664 \cdot q$	+ 42,3
Äthylalkohol	$55{,}40-0{,}1780\, q + 0{,}00037\, q^2$	43,5
Dimethylanilin . . .	$55{,}40-0{,}1428\, q$	44,0
Essigsäure	$55{,}40-0{,}1360\, q$	44,5
Methylalkohol . . .	$55{,}40-0{,}1630\, q + 0{,}00066\, q^2$	46,6
Monochloressigäther .	$55{,}40-0{,}0620\, q$	50,4
Essigäther	$55{,}40-0{,}0480\, q$	51,6

Dazu vgl. auch die Mitteilungen von Tuchschmid (J. pr. II, **2**, 235), Flückiger (Pharm. Journ. and Trans. 3, **4**, 829), Landolt (B. **21**, 191), Beckmann (A. **250**, 253), Arndtsen (A. ch. III, **54**, 418), Hesse (A. **176**, 119), Rimbach (Ph. Ch. **9**, 698) und Förster (B. **23**, 2981).

Über das optische Drehungsvermögen von Kampfer, gelöst in Schwefelkohlenstoff, Schwefelchlorür, Phosphortrichlorid und Schwefeldioxyd vgl. Schlundt (The Journ. of Phys. Chem. **7**, 194; C. **1903**, I, 1223). Die spezifische Drehung wächst in den untersuchten Flüssigkeiten ebenso mit steigender Konzentration und Temperatur wie in organischen Lösungsmitteln; es wird gefunden für $[\alpha]_{D_{20}} = 54{,}8^0$ (in PCl_3), $55{,}41^0$ (in CS_2), $55{,}64^0$ (in SO_2), so daß der von Landolt gefundene Wert $55{,}4 \pm 0{,}4$ für 20^0 bestätigt wird.

Über die thermischen Wirkungen des Radiumbromids, Naphtalins und Kampfers vgl. Hesehus (Ж. **37**, 1; C. **1905**, I, 1307); es wurde beobachtet, daß Kampfer und Naphtalin gleiche, nur schwächere thermische Wirkung hervorbringen wie Radiumbromid.

Physiol. Wirkungen des Kampfers. Der Kampfer findet, wie bereits oben erwähnt, seit Jahrhunderten medizinische Anwendung, jedoch sind die Ansichten über den Vorgang bei seiner Wirkung noch nicht vollständig geklärt. Der Kampfer erleidet im Organismus, innerlich eingegeben, Ver-

änderung. SCHMIEDEBERG und MEYER (H. 3, 422) fanden nach der Verfütterung im Harn: 1. eine α-Kampfoglukuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$; diese verliert das Kristallwasser oberhalb 100° und schmilzt alsdann bei 128—130°, $[\alpha]_D = -32{,}85°$, 2. eine β-Kampfoglukuronsäure, welche die amorphe Modifikation der α-Säure darstellt. Beim Kochen der Glukuronsäuren mit verd. Mineralsäure zerfallen sie nach der Gleichung:

$C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2$ (Kampforol) $+ C_6H_{10}O_7$. Das Kampforol schmilzt bei 197—198°, sublimiert vor dem Schmelzen, liefert bei der Oxydation Kampfersäure und verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen.

Vgl. hierzu die Arbeit von ABEL LAPIN „Zur Pharmakologie der Kampfergruppe", Inaug.-Diss., Dorpat **1903**.

WINTERBERG (PFLÜGERS Arch. **94**, 455; C. **1903**, I, 848) berichtet über Untersuchungen der Wirkungen des Kampfers auf das Herz und die Gefäße der Säugetiere. Bei direkter Einführung in die Blutbahn werde eine vorübergehende Einwirkung auf das Vasomotorenzentrum ausgeübt, die sich in einer unerheblichen Steigerung des Blutdrucks äußere, hauptsächlich aber wurde eine peripher bedingte Gefäßdilatation mit Blutdrucksenkung festgestellt; auf die Herzarbeit übe Kampfer keinen günstigen Einfluß aus, jedoch werde durch kleine und mittlere Dosen keine direkte Schädigung hervorgerufen.

Zur Kreislaufwirkung des Kampfers äußert sich SELIGMAN (Arch. für exp. Path. und Pharmac. **52**, 333; C. **1905**, I, 1039); er findet, daß kein einwandfreier Beweis für die Vasomotorenwirkung des Kampfers vorliege und kommt zu dem sicheren Resultat, daß der Kampfer unter besonderen, noch nicht näher festgestellten Bedingungen die Kontraktion des Herzens verstärken kann usw. — Gleichzeitig findet BÖHME (a. a. O., S. 346) über die Wirkung des Kampfers auf das durch Chloralhydrat vergiftete Froschherz das Resultat, daß durch den Kampfer das durch Chloralhydrat in seinem Schlage stark verlangsamte Herz zu schnellerer Tätigkeit angeregt wird. Auch gelang es, das durch Chloralhydrat zum Stillstand gebrachte Herz zu neuer Tätigkeit anzuregen, so daß der Kampfer nach diesen Beobachtungen als ein Herzmittel anzusehen ist.

GOTTLIEB (Z. für exp. Path. und Ther. II, 385; C. **1905**, II, 1546) beobachtet zur Herzwirkung des Kampfers, daß die Kampferwirkung am Warmblüterherzen noch nicht eindeutig entschieden sei; im Anschluß an die Versuche von SELIGMAN hat G. beobachtet, daß der Kampfer das Hundeherz für eine ganze Reihe sonst unbedingt tödlicher Reizungen vor dem dauernden Flimmern zu bewahren vermag.

Auf Veranlassung von HILDEBRANDT wurden von MATZEL (Diss., Halle 1905) Versuche mit Kampfer angestellt. Fenchon, Kampfer oder Carvon enthaltende Luft rief bei Fröschen Lähmungserscheinungen hervor; Warmblüter gingen in Carvon- und Kampferatmosphäre zugrunde, wobei sich Krampf- und Lähmungserscheinungen zeigten; nach Einatmung von Fenchon erholten sie sich wieder.

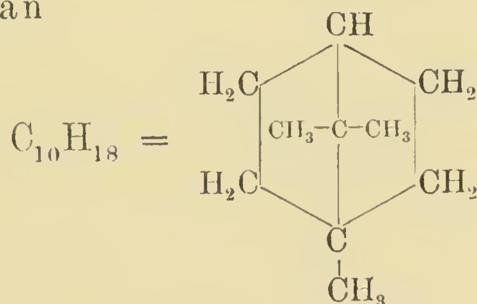
Hildebrandt (Arch. für exp. Path. und Pharm. **48**, 451; C. **1903**, II, 132) fand, daß Tanaceton eine etwa 10 Min. anhaltende Steigerung des Blutdrucks erzeuge, Fenchon dagegen nicht, beide vermindern die Pulszahl, steigern aber ihre Höhe; später nehme beim Tanaceton die Pulszahl wieder zu, der Blutdruck sinke, während beim Fenchon die Pulszahl gering bleibt. Werde in diesem Zustande Kampfer zugeführt, so wachse die Höhe der Pulse bedeutend, so daß also der Kampfer stimulierend auf den Herzmuskel wirke.

Hayashi (Arch. f. exp. Path. und Pharm. **50**, 247; C. **1903**, II, 1343) berichtet über die antipyretische Wirkung der Medullarkrampfgifte mit besonderer Berücksichtigung der cyklischen Isoxime. Kampfer selbst, Kampfersäure und Kampferoxim wirken antipyretisch.

Chem. Eig. des Kampfers. Die eigentümliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Kampfermolekül einmal zu einem bicyklischen System, sodann hauptsächlich die Stellung der Ketogruppe neben einem tertiären, methylierten Kohlenstoffatom bedingen die große und eigentümliche Mannigfaltigkeit der chemischen Reaktionen des Kampfers.

Die **Reduktion des Kampfers** muß in erster Linie zu einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$, in zweiter Linie zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, schließlich aber durch Ringsprengung usw. zu noch höher hydrierten Kohlenwasserstoffen führen. Während die Reduktion zum Alkohol $C_{10}H_{18}O$ bzw. zu anderen Alkoholen gut studiert ist, sind die Kohlenwasserstoffe, die durch Reduktion gewonnen werden können, weniger erforscht.

Das Kampfan



ist bisher durch direkte Reduktion des Kampfers mit Sicherheit nicht isoliert worden, sondern es entsteht durch Reduktion der Halogenide des Borneols und anderer Halogensubstitutionsprodukte des Kampfantypus (vgl. Pinenhydrochlorid, Pinenhydrojodid, Kampfendibromid usw.). — Mit der direkten Reduktion des Kampfers mittels Jodwasserstoff beschäftigte sich Weyl (B. 1 [1868], 94). Kampfer wurde mit konz. Jodwasserstoffsäure in einem Einschmelzrohr bei 200° erhitzt; hauptsächlich wurde dabei ein Gemenge von drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen erhalten, von denen einer von der Zusammensetzung C_9H_{16} bei 139—145° siedet; der zweite, welcher den Hauptbestandteil ausmacht, siedet bei 163° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$. Zwischen beiden siedet bei 155° eine beträchtliche Menge eines dritten Kohlenwasserstoffs, der aus einem Gemenge der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$ bestehe. C_9H_{16} und $C_{10}H_{18}$ verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen. Über die Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe vgl. die Originalarbeit.

Jodwasserstoffkampfer $C_{10}H_{16}O \cdot HJ$ beschreiben KEKULÉ und FLEISCHER (B. **6**, 936) als beim Kochen von Kampfer mit Jod und Destillieren des erhaltenen Produktes erhältliche, sehr zerfließliche Kristalle.

Auch BERTHELOT (Bl. II, **11**, 98; J. **1869**, 334) beschäftigte sich mit der Reduktion des Kampfers, wobei er in allen Fällen „Terpilenwasserstoff" $C_{10}H_{20}$, „Decylenwasserstoff" $C_{10}H_{22}$ und etwas „Amylwasserstoff" C_5H_{12} erhielt; ferner wurde dargetan, daß der gewonnene „Terpilenwasserstoff" bei abermaliger Reduktion mit Jodwasserstoff in „Decylen" übergeht. — MARKOWNIKOW u. GORBENKO (B. **30**, 1216) erhitzten Kampfer mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}7$) auf 200°, wobei sie CH_3J, Isopropyljodid und höhere Alkyljodide, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe und Naphtene erhielten.

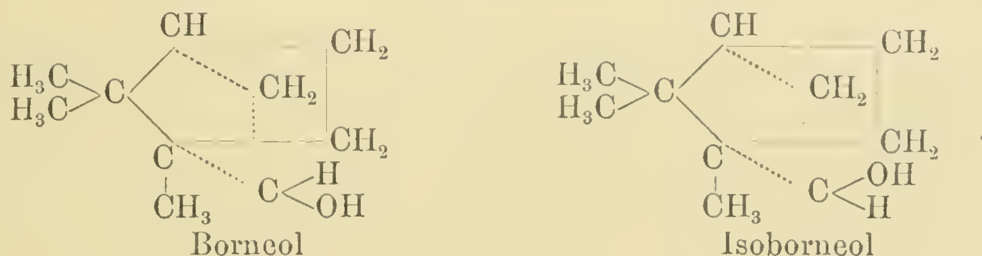
Zur Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe ist zu bemerken, daß es nicht ausgeschlossen ist, daß dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ wirklich Kampfan beigemengt ist; im übrigen müssen die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ bzw. $C_{10}H_{22}$, aber auch schon ein Teil von $C_{10}H_{18}$ durch Ringsprengung entstanden sein; da die Säure Invertierungen hervorgerufen haben kann, so läßt sich über die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe nichts sicheres sagen, auch nicht, ob die aus dem Kampfer gewonnenen Kohlenwasserstoffe mit den auf analoge Weise aus dem Terpentinöl usw. erhaltenen identisch sind. —

Borneol und Isoborneol. Die Überführung des Kampfers in Borneol gelang zuerst BERTHELOT, als er Kampfer mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr behandelte (A. **110** [1859], 368). Vergebliche Reduktionsversuche mit Natriumamalgam in Alkohol oder Eisessig wurden von FITTIG und TOLLENS (A. **129** [1864], 371) ausgeführt; es wurde hierbei kein Borneol gefunden. Diese nicht richtige Beobachtung hat die Erkenntnis der Konstitution des Kampfers lange aufgehalten; erst JACKSON (Am. **6**, 407) zeigte, daß Natriumamalgam sehr wohl auf eine Auflösung von Kampfer in Alkohol einwirkt, aber langsam. Bei der Reduktion nach BERTHELOT muß der Wasserstoff aus einer Nebenreaktion herrühren, wie ja auch bei der Überführung des Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoesäure. — Eine weitere Reduktion nach BERTHELOT gelang BAUBIGNY in den sechziger Jahren (C. r. **63**, 221; Z. **1867**, 71 usw.), indem er Kampfer in einem indifferenten Lösungsmittel löste und auf ihn Natrium einwirken ließ. Bei dieser Reaktion wird Wasserstoff der Methylengruppe, der neben der CO-Gruppe gelockert erscheint, durch Natrium ersetzt und es entsteht Natriumkampfer; der hierbei freiwerdende Wasserstoff reduziert die benachbarte Ketogruppe oder auch in einem zweiten Molekül Kampfer die Ketogruppe, so daß Natriumborneol entsteht. Aber außer dem Borneol entsteht dabei auch Isoborneol. Mit dieser Reaktion beschäftigen sich auch KACHLER und SPITZER (M. **4**, 494), ferner MONTGOLFIER (B. **9**. 194; **10**, 728 usw.), sowie HALLER (C. r. **105**, 227; B. **20**, Ref. 561; A. ch. VI, **27**, 392; C. **1892**, II, 1072) und BECKMANN (J. pr. II, **55**, 31). Über die ausführliche Literatur vgl. Borneol und Isoborneol. — Es stellte sich heraus, daß bei der Reduktion des Kampfers in indifferenten Lösungs-

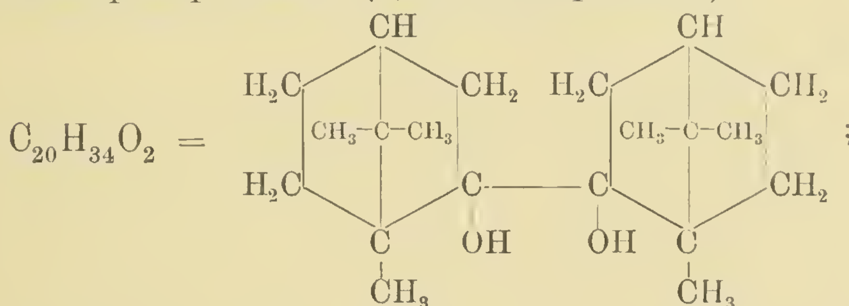
mitteln ein Gemenge von Borneol und Isoborneol entsteht, von denen das Isoborneol entgegengesetzt dreht wie das Borneol.

Die Verbindungen Natriumkampfer und Natriumborneol, namentlich aber die erstere, sind außerordentlich reaktionsfähig; die Reaktionsprodukte (Oxymethylenkampfer, Benzylidenverbindung, Carbonsäuren, Verbindungen mit Chlor, Jod oder Jodcyan usw.) werden weiter unten beschrieben werden.

Sehen wir die beiden Reduktionsprodukte des Kampfers als sekundäre Alkohole an, so können wir für sie folgende beiden Formelbilder annehmen:



d-Kampferpinakon (α, α-Dikampfandiol)



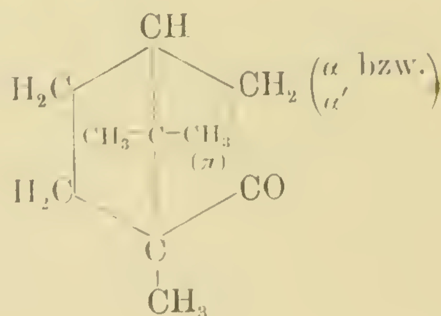
Beckmann (B. **22**, 912 und **27**, 2348; A. **292**, 1; J. pr. II, **55**, 36; Gallas, Diss., Erlangen **1894**; Ar. **1896**) gewinnt das Kampferpinakon als Nebenprodukt, wenn er Kampfer in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und die dabei entstehenden Verbindungen mit Wasser zersetzt; geruch- und geschmacklos, Smp. 157—158°, $[\alpha]_D = -27° 2'$ bzw. $-26° 8'$, Kristallform (Ramsay) rhombisch, wahrscheinlich sphenoïdisch-hemiëdrisch, physiologisch indifferent, gegen Carbanil und Essigsäureanhydrid indifferent. Durch $POCl_3$, Acetylchlorid, Salzsäure entsteht das Chlorpinakonan $C_{20}H_{31}Cl = C_9H_{16}{>}C(Cl){-}C{<}C_9H_{15}$, Smp. 75°, $[\alpha]_D = +46° 30'$; durch Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht das Brompinakonan $C_{20}H_{31}Br$, Smp. 103°. Durch Einwirkung von Methylalkohol auf diese Halogenverbindungen erhält man 1. den α-Methyläther $C_{20}H_{31}OCH_3$ (α-Methanoxypinakonan): Smp. 98°; dieser gibt mit Phenylisocyanat auf 150° einige Stunden hindurch erhitzt Methylphenylurethan vom Smp. 47°; 2. den labileren β-Methyläther $C_{20}H_{31}OCH_3$ (β-Methanoxypinakonan), Smp. 67°; eine Umlagerung dieses Methyläthers in den stabileren α-Methyläther kann durch Erwärmen mit methylalkoholischer Schwefelsäure bewirkt werden. Durch Behandlung mit Acetylchlorid oder Salzsäure lassen sich beide Äther in das Chlorpinakonan überführen. Das Drehungsvermögen des α-Methyläthers ist $[\alpha]_D = -81° 48'$, dasjenige des β-Methyläthers $= -133° 30'$. — Der α-Äthyläther $C_{20}H_{31}OC_2H_5$ (α-Äthanoxypinakonan) schmilzt

bei 58°, der β-Äthyläther (β-Äthanoxypinakonan) bei 73° und der Propyläther (Propanoxypinakonan) bei 86°. — Das Pinakonanol $C_{20}H_{31}OH$ entsteht durch Behandlung der Pinakonenhydrohalogenide mit feuchtem Silberoxyd, Smp. 120°; sein Urethan $C_6H_5NH \cdot CO \cdot OC_{20}H_{31}$ schmilzt bei 161°, die Acetylverbindung, und zwar die stabile α-, zeigt den Smp. 74°, während die labile β-Verbindung bei 109° schmilzt. Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$, das Pinakonen, wird gewonnen durch Chlorwasserstoffentziehung aus dem Chlorpinakonan: Smp. 55—56°. Das Dibrompinakonan $C_{20}H_{30}Br_2$ schmilzt bei 157°. Das Pinakonan $C_{20}H_{32}$ wird durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Pinakon oder Pinakonen gewonnen: Smp. 98°. Über die weiteren Derivate und Formeln, sowie besonders über die Refraktionswerte der einzelnen Verbindungen vgl. Beckmann (A. **292**, 1 und ff.).

Das l-Kampferpinakon wird als optischer Antipode der entsprechenden d-Verbindung aus dem l-Kampfer gewonnen; es stimmt bis auf die Drehung, die $[\alpha]_D = -26° 31'$ ist, mit der d-Verbindung überein.

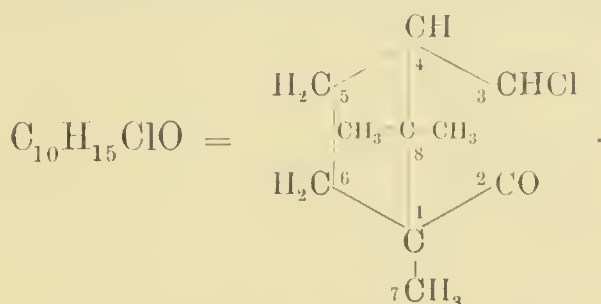
Nach Oddo (G. **27**, I, 206; C. **1897**, I, 863) wird das Pinakon in Toluollösung durch Natrium nicht angegriffen im Gegensatz zu Verbindungen der β,β-Dikampferreihe (vgl. weiter unten).

Einwirkung von freiem Halogen auf Kampfer: Halogensubstitutionsprodukte des Kampfers. Wenn die letzteren auch nicht allein durch Einwirkung von freiem Halogen auf Kampfer entstehen, so sind sie doch an dieser Stelle abgehandelt worden, um nicht die Übersicht zu erschweren. — Zur Nomenklatur sei bemerkt, daß die Substitutionsprodukte verschieden sein müssen, je nach dem Orte, wo Wasserstoff im Kampfermolekül ersetzt worden ist. Tritt Substitution des Wasserstoffs der Methylengruppe ein, welche neben der Ketogruppe steht, so spricht man von einer α- bzw. α'-Substitution, da die beiden Wasserstoffatome in bezug auf ihre Lage im Kampfermolekül nicht gleichwertig sind. Als π-Substitution bezeichnet man die Ersetzung der Wasserstoffatome der beiden an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppen. Konsequenterweise müßte nun auch die Substitution der anderen Wasserstoffatome mit einer besonderen Bezeichnung versehen werden, da die Wasserstoffatome der restierenden Methylgruppe, der beiden Methylengruppen und der CH-Gruppe verschieden sind. Da wir jedoch bisher in den meisten Fällen nicht imstande sind, die Substitutionsstelle außer in der α- oder π-Stellung anzugeben, so bezeichnen wir alle anders substituierten Verbindungen als β-Verbindungen. (Vgl. Kipping, Soc. **67**, 371; **69**, 913 und Lowry, Soc. **73**, 570).



Chlorsubstitutionsprodukte des Kampfers.

Monochlorkampfer, α-chlorierter Kampfer, α-Chlorkampfer:



Über die erschöpfende Chlorierung des Kampfers vgl. Merz (B. **9**, 1048 und 1499); der Genannte erhielt dabei Perchlormethan, -äthan, -benzol usw. Im allgemeinen ist a priori anzunehmen, daß die Substitution im Kampfermolekül, sei es, daß dieselbe durch freies Halogen oder durch Salpetersäure, Schwefelsäure usw. erfolgt, die gelockerten Wasserstoffatome angreifen wird, im vorliegenden Falle besonders die Wasserstoffatome der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe. Erfolgt die Substitution durch zwei gleiche Substituenten, so verschwindet der Unterschied zwischen der α- und α'-Verbindung, während er natürlich bei zwei verschiedenen Substituenten erhalten bleibt. In der Oxydation dieser α- bzw. α'-Substitutionsprodukte zu Kampfersäure haben wir ein gutes Reagens auf diese Art der Substitution. Bei der Oxydation von β-Substitutionsprodukten erhalten wir nicht immer die entsprechenden substituierten Kampfersäuren, sondern in einzelnen Fällen geht der Ring an demjenigen Kohlenstoffatom auf, das den Substituenten trägt; dagegen liefern die π-Substitutionsprodukte π-Kampfersäuren. — Wir beobachten, daß die α-substituierten Kampfer gewöhnlich durch direkte Einwirkung der Halogene usw. gewonnen werden, während die β- und π-Substitutionsprodukte in vielen Fällen auf andere Weise dargestellt werden müssen. — Selbstverständlich können wir die Substitution auch mit Zahlen bezeichnen, indem wir die Numerierung der Kohlenstoffatome des Kampfers in bekannter Weise vornehmen.

α- oder 3-Chlorkampfer. Dieser Kampfer kann a piori in zwei stereoisomeren Formen auftreten (α- bzw. α'-). Cazeneuve (Bl. II, **37** [1882], 454; **38** [1882], 9; **39** [1883], 116, 501; C. r. **95** [1882], 1358; J. **1884**, 1063) leitet Chlor in eine Lösung von Kampfer in absolutem Alkohol, Schiff und Puliti (B. **16** [1883], 888), sowie Balbiano (G. **17** [1887], 96, 243) schmelzen Chlorkampfocarbonsäure $C_{11}H_{15}ClO_3$; **Eig.**: Smp. 92—92,5° (Balbiano), orthorhombische Tafeln (aus Äther) (Cazeneuve u. Morel, C. r. **101**, 438; Bl. II, **44** [1885], 161), leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, Sdp. 240 bis 247°, $[\alpha]_j$ (für die Lösung in Alkohol) + 90°; er ist gegen kochendes alkoholisches Kali und gegen $AgNO_3$ beständig, beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 180° bildet sich Aminokampfer. Läßt man Chlorkampfer mit Vitriolöl stehen, so bilden sich Kristalle $(OH)_2 \cdot C_9H_{11}O$, CH_3Cl und Sulfonsäuren (Cazeneuve, Bl. III, **3**, 679). Durch Natrium-

amalgam wird aus α-Chlorkampfer Kampfer zurückgebildet, während durch Erhitzen mit alkohol. Kali auf 180° zuerst Kampfer, alsdann Borneol entsteht. Wird Chlorkampfer mit Natronkalk erhitzt, so bildet sich Kampfer; destilliert man ihn mit Zinkchlorid, so entstehen Carvacrol und etwas Kampfolen (ÉTARD, Bl. III, **9**, 1052; C. r. **116**, 1136). Alkoholische Kaliumpermanganatlösung oxydiert den Chlorkampfer zu Kampfersäure (BALBIANO, G. **17**, 243). LOWRY (Soc. **73**, 583) beobachtet $[\alpha]_{D_{20}} = + 95{,}8^0$ (in 5%iger alkohol. Lösung). PERKIN (Soc. **81**, 310, 318) findet: $[\alpha]_D = + 106{,}5^0$ in Äthylenchlorid ($p = 32{,}017$); vgl. daselbst optisches Brechungsvermögen und magnetische Rotation. VITTENET (Bl. III, **17**, 705) erhält beim Erhitzen des Chlorkampfers mit aromatischen Basen Farbstoffbildung. — KIPPING (Proc. **21**, 124, 125) geht auf Isomerieverhältnisse des α-Chlorkampfers ein und zeigt, daß der α-Bromkampfer (also auch α-Chlorkampfer) in eine stabile Isoform übergeht, die konstant und anders polarisiert als die gewöhnliche α-Form (vgl. über weiteres Originalarbeit). — Zweifellos haben wir es in dem α-Chlorkampfer von SCHIFF u. PULITI wirklich mit einem α-Chlorkampfer zu tun; CAZENEUVE (a. a. O.) bezeichnet seinen Kampfer als o-(β-)Chlorkampfer; dem physikalischen Verhalten nach dürfte eine α-Verbindung vorliegen, die hauptsächlich den α-Chlorkampfer von SCHIFF und PULITI enthält. Außerdem erhielt CAZENEUVE einen Chlorkampfer in den Mutterlaugen, der ebenfalls zu Kampfersäure oxydiert wird (BALBIANO, G. **17** [1887], 243); er schmilzt bei 100° und zeigt: $[\alpha]_D = + 90^0$; er siedet bei 230—237° und geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in den anderen Chlorkampfer über; es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, die Stereoisomerie des Chlorkampfers von CAZENEUVE und von SCHIFF und PULITI festzustellen.

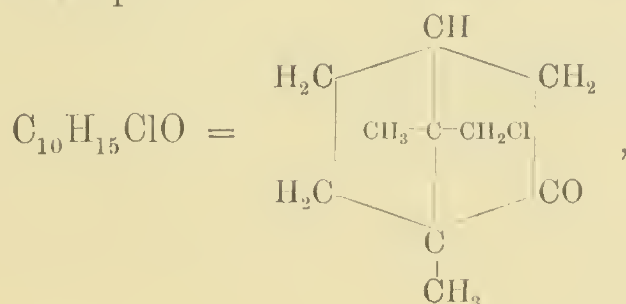
In welcher Beziehung der Chlorkampfer, der von WHEELER (A. **146** [1868], 81) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Kampfer gewonnen wurde, zu den beiden eben erwähnten stereoisomeren Chlorkampfern steht, müssen ebenfalls weitere Versuche entscheiden. WH. findet Smp. 95°; zerlegt sich bei ca. 200° unter Chlorwasserstoffentwicklung; die alkoholische Lösung mit Silbernitrat gekocht scheidet AgCl ab; durch Erhitzen mit alkohol. Kali wurde ein Oxykampfer $C_{10}H_{16}O_2$ vom Smp. 137° erhalten. CAZENEUVE (Bl. III, **2**, 710), der ebenfalls unterchlorige Säure auf Kampfer einwirken läßt, gibt an: Smp. 124—125°, Sdp. 220°, $[\alpha]_D = + 40^0$ usw. Auch diese Differenzen in den angegebenen Eigenschaften müssen aufgeklärt werden. — BRÜHL (B. **37**, 2163) berichtet, daß das Magnesiumderivat des o-Chlorkampfers ziemlich viel Jod absorbiert, daß aber aus dem Produkt kein Jodkampfer zu erhalten ist.

β-Chlorkampfer $C_8H_{13}Cl\langle{}^{CH_2}_{CO}$ wird von FORSTER (Soc. **81**, 272) aus Hydroxykampfen (vgl. dieses) und Chlor in Eisessiglösung bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten: Prismen aus Alkohol, Smp. 132,5°, $[\alpha]_D = + 40{,}7^0$ (0,5019 g in 25 ccm absol. Alkohol), leicht flüchtig mit Wasserdampf. Die β-Stellung des Chloratoms im β-Chlorkampfer ist nicht mit Sicherheit bekannt. —

Padua (C. **1904**, I, 1596; **1904**, II, 906) berichtet über die Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Gemische, im speziellen über Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromkampfer.

Nach Marsh und Cousins (Soc. **59**, 977) geben α- und β-Chlorkampfer durch Behandlung mit $HClSO_3$ Chlorkampfersulfonsäure.

π-Chlorkampfer

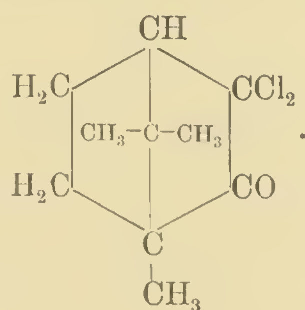


d-Modifikation. Kipping u. Pope (Soc. **67**, 377; Chem. N. **67**, 263) gewinnen diese Verbindung durch 1/4 stündiges Erhitzen von je 2 g d-Kampfersulfonsäurechlorid auf 160—190°; das Reaktionsprodukt wird im Dampfstrome destilliert und bildet nach der Sublimation tetragonale Nadeln und Prismen vom Smp. 139—139.3°, $[\alpha]_D = + 99{,}88°$ (0,5882 g in 25 ccm $CHCl_3$). — Die i-Modifikation wird gewonnen durch Erhitzen von 2 g i-Kampfersulfonsäurechlorid auf 190°; farnkrautähnliche Kristalle, Smp. 138—138,3°. Sie geht in der Wärme in eine leicht schmelzbare, unbeständige Modifikation über.

Aus dem Mitgeteilten ist zu erkennen, daß die Anzahl der Monochlorkampfer eine bedeutende sein kann, wenn zu den chemischen Isomerien physikalische hinzukommen; die beiden α-Monochlorkampfer können in demselben Verhältnis zueinander stehen wie Borneol zum Isoborneol, wenn wir letztere beide als isomere Alkohole ansehen.

Kipping (Proc. **21**, 125; C. **1905**, I, 1469) beobachtet α-Chlor- und α-Bromkampfer in Isoformen, welche er durch Behandlung der normalen Verbindungen mit Natriumäthylat usw. erhält (vgl. oben).

Dichlorkampfer $C_{10}H_{14}Cl_2O$. α, α'-Dichlorkampfer

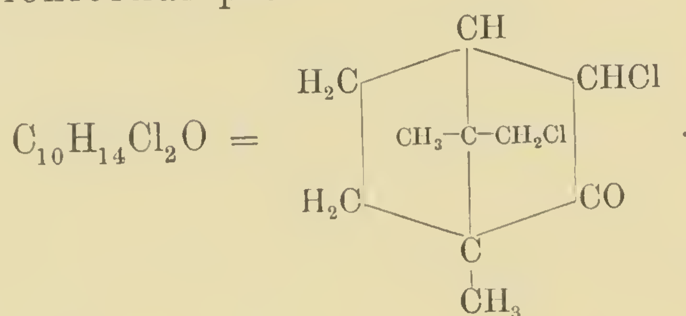


Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Eintritt von 2 Atomen Chlor in das Kampfermolekül an verschiedenen Stellen erfolgen kann. Ersetzung der beiden Wasserstoffatome der der CO- benachbarten Methylengruppe dürfte bei der Darstellung des α-Dichlorkampfers nach Cazeneuve (Bl. II, **37**, 454) stattfinden; C. leitete Chlor in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von 76 Tl. Kampfer in 23 Tl. absoluten Alkohols bis zur Erschöpfung ein

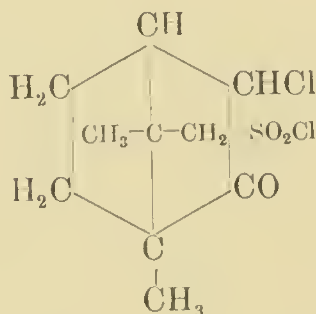
usw. Es ist fraglich, ob dieser Chlorkampfer mit dem Produkt, welches DUBOIS (J. **1882**, 770) bei der Einwirkung von SO_2Cl auf Kampfer erhalten hat, identisch ist. C. findet: Smp. 96°, sublimiert zwischen 96 und 200°, destilliert gegen 263°, spez. Gew. = 4,2, $[\alpha]_j = +57,3^0$ (in Alkohol oder Chloroform). Vgl. auch LOWRY (Proc. 1897/98, Nr. **195**, 135; Soc. **73**, 569): Smp. 96°, $[\alpha]_D = +57^0$, Achsenverhältnisse 1,4820 : 1 : 1,8358.

Außerdem erhält CAZENEUVE aus der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des α-Dichlorkampfers einen Körper, den er β-Dichlorkampfer nennt (Bl. II, **38**, 8): Smp. 77°, $[\alpha]_j = +60,6^0$ (in Chloroform), in kaltem Alkohol leichter löslich als α-Dichlorkampfer. — Wahrscheinlich steht in diesem Dichlorkampfer, wenn anders es überhaupt ein einheitliches Produkt ist, das eine Chloratom in der α-Stellung, das zweite Chloratom in einer β-Stellung.

α-π-Dichlorkampfer



KIPPING u. POPE (Soc. **67**, 389; Chem. N. **67**, 263) erwärmen Chlorkampfersulfonsäurechlorid



eine Viertelstunde lang auf 170°; lange orthorhombische Prismen, Smp. 118—118,5°, $[\alpha]_D = +86,74^0$ (1,038 g in 25 ccm Chloroform); wird in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zu d-π-Chlorkampfer reduziert.

Trichlorkampfer $C_{10}H_{13}Cl_3O$. CAZENEUVE (J. **1884**, 1063) leitet Chlor in geschmolzenen Monochlorkampfer ein: Smp. 54°, $[\alpha]_j = +64^0$. — Weitere Versuche müssen entscheiden, ob hier ein einheitlicher Körper vorliegt und an welchen Stellen im Kampfermolekül die Substitution stattgefunden hat.

Bromadditionsprodukt des Kampfers.

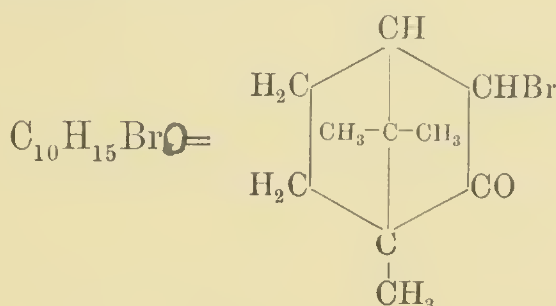
Kampferbromid $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$. Kampfer bildet mit Brom ein loses Additionsprodukt; LAURENT (Berz. J. **21**, 353; A. **48**, 251) und SWARTS (J. **1862**, 462) gewinnen diesen Körper durch Vermischen einer Lösung

von Kampfer in Chloroform mit Brom: rotes Kristallpulver, das sich an der Luft äußerst schnell unter Abgabe von Brom zersetzt, während sich beim Erhitzen HBr abspaltet und sich Bromkampfer bildet.

Bromsubstitutionsprodukte des Kampfers.

Analog den Chlorkampfern haben wir verschiedene Bromkampfer zu unterscheiden, sowohl bei den Monobrom-, als auch Dibrom-, Tribrom- usw.-kampfern.

α-Bromkampfer (bzw. *α'*-)



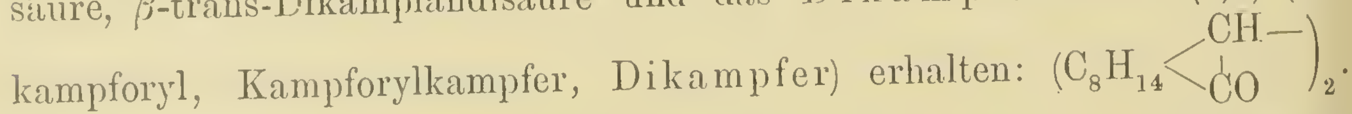
(a. o-Derivat). Diese Verbindung dürfte zuerst aus dem von Laurent (A. **48** [1843], 251) dargestellten Dibromid des Kampfers von Swarts (J. **1862**, 462) gewonnen worden sein, indem er das Dibromid im Einschmelzrohr erhitzte. Man erhält ihn nach Maisch (J. **1873**, 499), wenn man 13 Tl. Kampfer mit 12 Tl. Brom allmählich übergießt, alsdann das Gemenge auf 130° erhitzt usw.; aus Ligroin wird umkristallisiert. Die Mutterlaugen liefern ein Öl, welches nach Gault (J. **1874**, 538) beim Erhitzen auf 200—220° noch Bromkampfer liefert. — Keller (J. **1880**, 726) löst 30 Tl. Kampfer und 32 Tl. Brom in 18 Tl. Chloroform und destilliert letzteres nach einigen Stunden ab. — Aschan (B. **27**, 1445) kocht Bromkampfocarbonsäure mit alkohol. Kali und gewinnt ebenfalls diesen Bromkampfer. — Bei der Einwirkung von Magnesium und Essigester auf *α, α'*-Dibrom- und *α, α'*-Dijodkampfer bei Gegenwart von Äther erhält Brühl (B. **37**, 761) *α*-Bromkampfer, Acetylkampfer und Acetylkampfenolacetat. Nach Claisen (A. **281** [1894], 345) gewinnt man *α*-Bromkampfer auch, wenn man in eine alkalische Lösung von Oxymethylenkampfer Brom eintropfen läßt. — Der *α*-Bromkampfer bildet monokline Prismen (Montgolfier, A. ch. V, **14**, 110; Bodewig, J. **1881**, 626), Smp. 76°, Sdp. 274° (Perkin, Spl. **4**, 126), spez. Gew. = 1,437—1,449 (Schröder, B. **13**, 1073), Molekularbrechungsvermögen = 90,71 (Kanonnikow, J. pr. II, **31**, 348; vgl. Gladstone, Soc. **59**, 590), $[\alpha]_D = +140°$, in Äthylenchlorid ($p = 43{,}75$) $[\alpha]_D = +145{,}34°$; über Brechungsvermögen und magnetische Rotation s. Perkin, Soc. **81**, 310, 318. Über die Löslichkeit in Alkohol vgl. Haller (A. ch. VI, **27**, 409): 100 Tl. Alkohol lösen bei 25,5° 19,7 Tl. Bromkampfer. Von chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, daß der *α*-Bromkampfer, wie alle *α*-Halogenkampfer, beim Kochen mit alkohol. Kali zu Kampfer reduziert wird; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Bromnitrokampfer und Kampfersäure (Alvisi, C. **1892**,

I, 200); ebenso entsteht bei der Oxydation mit Permanganatlösung Kampfersäure (BALBIANO, G. **17** [1887], 242): SO_3HCl führt ihn in Bromkampfersulfonsäurechlorid über; mit Brom entsteht bei 120° α, α'-Dibromkampfer und mit überschüssigem Brom bei 130° ein anderer Dibromkampfer (ARMSTRONG und MATTHEWS, B. **11**, 150). Über die Eigenschaften der Bromatome im Mono- und Dibromkampfer siehe SCHIFF (B. **14**, 1377), sowie über die Stellung der Bromatome im Bromkampfer (B. **13**, 1406); ferner vgl. über die Einwirkung von Chlorzink auf Bromkampfer SCHIFF (B. **13**, 1407; G. **11**, 532), eine Reaktion, bei welcher Hexahydro-p-xylol, Phenole usw. entstehen sollen.

Durch Behandlung des in Toluol gelösten Bromkampfers mit Natrium entsteht Natriumkampfer $C_{10}H_{15}ONa$ und Dikampfochinon $C_{20}H_{28}O_2$; durch Reduktion, sei es mit naszierendem Wasserstoff oder alkoholischem Kali, geht der Bromkampfer in Kampfer über (SCHIFF, a. a. O., ferner SILVA, Bl. II, **23**, 230). PCl_5 wirkt auch nicht bei 100° auf Bromkampfer ein (SCHIFF, B. **14**, 1378 und KACHLER und SPITZER, M. **3**, 295). Durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin entsteht Kampferoxim, wohingegen salzsaures Hydroxylamin mit Bromkampfer nicht reagiert (GOLDSCHMIDT und KOREFF, B. **18**, 1635). Mit Phenylhydrazin entsteht das Kampfyldiphenylhydrazin $C_{22}H_{28}N_4$.

Der α-Bromkampfer liefert beim Kochen seiner wäßrig-alkoholischen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat das α- und δ-Kampferdioxim (ANGELICO, R. A. L. V, **9**, II, 50 und A. u. MONTALBANO, G. **30**, II, 300). Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf α-Bromkampfer entsteht Phosphortribromid (MOUREU, Bl. III, **17**, 552). Wird α-Bromkampfer mit alkohol. Kali gekocht, so verharzt ein Teil, während ein anderer zu Kampfer reduziert wird (CZERNY, B. **33**, 2290).

ODDO (G. **23**, II, 316; C. **1894**, I, 37; G. **27**, I, 149; C. **1897**, I, 601) beschäftigte sich mit der Einwirkung von Natrium auf Bromkampfer. Dabei werden Dikampfer, Kampfansäure, das Anhydrid der α-Dikampfandisäure, β-trans-Dikampfandisäure und das Dikampfandion-(1,4) (Dikampforyl, Kampforylkampfer, Dikampfer) erhalten:



$$\left(C_8H_{14}\Big\langle{CH-\atop CO}\Big|\right)_2.$$

Nach ODDO (G. **27**, I, 159 und D.R.P. 94498; C. **1898**, I, 295) gewinnt man letztere Verbindung, wenn man Na auf α-Bromkampfer einwirken läßt und das Produkt mit Wasser behandelt, oder indem man nach ODDO das Dikampfanhexandion-(1,4) oder das Dikampfanhexadiënperoxyd mit Zink und Essigsäure und Alkohol behandelt, oder nach ODDO (G. **27**, I, 205; R. A. L. V, **6**, I, 226) aus Kampfer und Natrium. **Eig.**: Prismen, Smp. 165—166°, $[\alpha]_D = -28{,}07°$ (5%ige Lösung in Benzol); beim Erhitzen mit Kali auf 200° liefert es Dikampfanhexandion. Läßt man Natrium auf Dikampfer in Toluollösung einwirken, so entsteht nach ODDO (R. A. L. **6**, I, 145) 1. bei Gegenwart von Luft: Kampfer, Borneol, Dikampfanhexandion und ein Gemenge von Säuren; 2. bei Ausschluß von Luft im Wasserstoffstrome: Kampfer und Borneol, aber keine Säure oder

Dikampfanhexandion. — Über die Darstellung des Dikampfers aus Bromkampfer, Mg und Toluol vgl. ODDO (B. **37**, 1569).

Außer dem bei 165—166° schmelzenden Dikampfer erhält ODDO (G. **27**, I, 167) bei der Reduktion von Dikampfanhexadiënperoxyd einen Isodikampfer: Smp. 90—95°. Das Hydrazinderivat $C_{20}H_{32}ON_2$ entsteht bei fünfstündigem Kochen von 20 g Isodikampfer und 16 g NH_3OHCl; Smp. 165—166°.

ODDO (G. **23**, II, 316) gibt an, daß er bei Behandlung des Bromkampfers in Toluol mit Natrium usw. eine Verbindung Dikampfochinon $(C_{10}H_{14}O)_2$ gewonnen habe, die bei 128—130° schmelze und gelbe Schuppen bilde, Sdp. 320—325°; die destillierte oder mit Essigsäureanhydrid auf 230° erhitzte Substanz zeigt den Smp. 148—150°; das Phenylhydrazon $C_{32}H_{40}ON_4$ schmilzt bei 190—191°. Es muß dahingestellt bleiben, inwieweit diese Verbindung mit dem Dikampfendion identisch ist, da sie durch Reduktion in den Dikampfer übergeht.

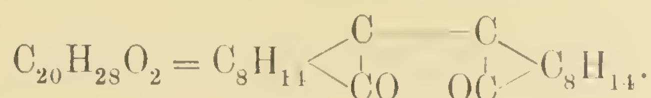
Das Diborneol $C_{20}H_{34}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH & — & HC \\ COH & & HOC \\ H & & H\end{matrix}>C_8H_{14}$ entsteht, indem man nach ODDO (G. **23**, II, 329) Dikampfochinon mit Na und Alkohol reduziert; Smp. 164—166°.

Das Dikampfenhexadiënperoxyd $C_{20}H_{28}O_2$ findet sich nach ODDO (G. **27**, I, 180) ebenfalls unter den Reaktionsprodukten von Wasser auf das Einwirkungsprodukt von Na und Bromkampfer; es entsteht ferner bei der Destillation des isomeren Dikampfanhexandions-(1,4); Smp. 155—156°, $[\alpha]_D = 296°$ (3%ige benzolische Lösung). Es addiert 4 Atome Br, wird von Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht angegriffen und von Zinkstaub zu Dikampfer und Isodikampfer reduziert; beim Kochen mit Toluol und Natrium usw. erfolgt Rückbildung von Dikampfanhexandion.

Das Dikampfanazin, Dikampfandihydropyridazin $C_{20}H_{30}N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH & — & HC \\ C:N & \cdot & N:C\end{matrix}>C_8H_{14}$ wird nach ODDO (G. **27**, I, 164) durch fünfstündiges Kochen von 20 g Dikampfandion, in Essigsäure gelöst, mit 16 g salzsaurem Hydrazin, die in wenig Wasser gelöst sind, gewonnen; Smp. 155—156°, $[\alpha]_D = +118° 8'$ (5%ige Benzollösung). Das Pikrat $C_{20}H_{30}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ schmilzt bei 185—186°, das Jodmethylat $C_{20}H_{30}N_2CH_3J$ bei 207—208°. Über die physiol. Wirkung des Dikampfanazins vgl. LOMONAKO (R. A. L. V, **6**, II, 147).

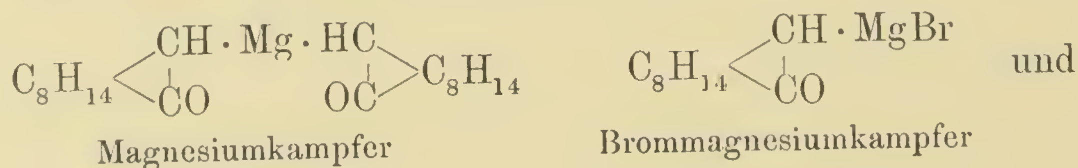
Vgl. über den Dikampfer sowie über die folgende Verbindung, über das Dikampfendion $(C_{10}H_{14}O)_2$: ODDO (C. **1898**, I, 295; **1905**, I, 1148, B. **37** [1904], 1569), ferner SILVA (Bl. II, **23** [1875], 230), SCHIFF (G. **10** [1880], 332) und MALMGREN (B. **36** [1903], 2608).

Dikampfendion (Dikampfanhexandion-(1,4))

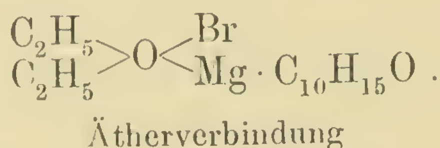


Oddo (G. **27**, I, 169) gewinnt diese Verbindung durch Erhitzen von Dikampfer mit Kali auf 200°, wobei demnach Wasserstoff abgespalten werden muß; es ist aber auch nach den Angaben Oddos, sowie nach D. R. P. 94498 u. C. **1898**, I, 295 unter den Produkten der Einwirkung von Wasser auf das Reaktionsprodukt aus α-Bromkampfer und Natrium vorhanden; vgl. auch Oddo (R. A. L. V, **6**, I, 226); citronengelbe Kristalle, Smp. 192—193°, siedet von 332—335°, indem es sich in das isomere Dikampfenhexadiënperoxyd umlagert, $[\alpha]_D = +331^0$ (in 3,5%iger Benzollösung); bei der Behandlung mit Na in Toluol entsteht Dikampfer und ein Gemenge von Säuren (Oddo, R. A. L. V, **6**, I, 145), durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird Dikampfer gebildet. — Das Hydrazinderivat $C_{20}H_{28}N_2 = C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} C\!=\!=\!=\!C \\ C:N\cdot N:C \end{matrix}\!>\!C_8H_{14}$ entsteht nach Oddo (G. **27**, I 172) bei fünfstündigem Kochen von 40 g Dikampfanhexandion, gelöst in Essigsäure, mit 32 g salzsaurem Hydrazin usw.: Smp. 230—235°. Das Goldsalz $C_{20}H_{28}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ schmilzt bei 195—199°, das Pikrat $C_{20}H_{28}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ schmilzt bei 237°, das Jodmethylat $C_{20}H_{28}N_2 \cdot CH_3J$ schmilzt bei 201—202°, dessen Chlorid $C_{20}H_{28}N_2 \cdot CH_3Cl$ schmilzt bei 170°, die Verbindung $C_{20}H_{28}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ schmilzt bei 200—202°. — Über die Darstellung des Dikampfochinons aus Bromkampfer, Mg und Toluol vgl. Oddo, B. **37**, 1569.

Malmgren (B. **36**, 2608) erhält bei der Einwirkung von Magnesiumpulver auf α-Monobromkampfer, und zwar in heißem Xylol, bei 130—135° ein Gemenge von Dikampfer und Dikampfendion, namentlich konnte letztere Verbindung vom Smp. 192—193° in 2 cm langen, gelben Nadeln erhalten werden. In absolutem Äther werden dagegen aus Bromkampfer und Magnesium folgende Verbindungen erhalten:



Magnesiumkampfer — Brommagnesiumkampfer — und



Ätherverbindung

Über die Bildung der Kampfocarbonsäure vgl. Originalarbeit.

Gegen Alkylhalogenide ist fertiger Mg- oder Brommagnesiumkampfer indifferent; aber bei der Einwirkung von 1 Atom Mg auf äquimolekulare Mengen Bromkampfer und Alkylhalogenid tritt lebhafte Umsetzung ein unter Bildung von

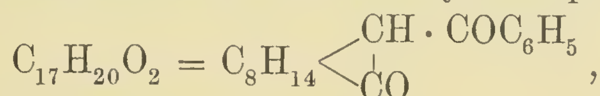
Dikampferpinakon $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} CH\;-\!-\!-\;HC \\ C(OH)\cdot(HO)C \end{matrix}\!>\!C_8H_{14}$, Smp. 151°, und

Alkylbromid. Bromkampfer liefert mit Brombenzol, Mg und Äther usw. neben viel Kampfer und Diphenyl

die Verbindung $C_{32}H_{42}O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH \text{———} \\ | \\ C(OH)\cdot C_6H_5\end{matrix}\right. \begin{matrix}\text{———} HC \\ | \\ C_6H_5\cdot(OH)C\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$ vom Smp. 176°.

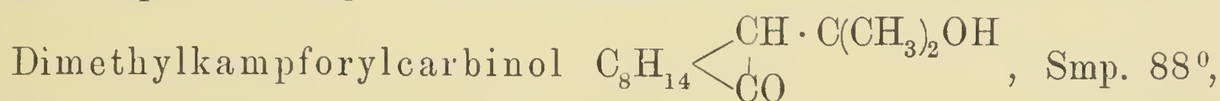
Mit Acetaldehyd wurden analog Kampfer, Äthylalkohol, Acetylkampfer und

Methylkampforylcarbinol $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ gewonnen, ein gelbliches Öl vom $Sdp._{758,5} = 223—226°$. — Mit Benzaldehyd entstand analog Kampfer, Benzylalkohol und Benzoylkampfer



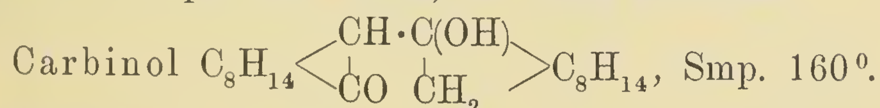
$$C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot COC_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.,$$

Smp. 88°. — Bei der Einwirkung von Aceton auf die Reaktionsprodukte aus Br-Kampfer und Mg in Äther entstand das



Dimethylkampforylcarbinol $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot C(CH_3)_2OH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, Smp. 88°, Sdp. 210—215° (vgl. B. **35**, 3910); dieses geht durch Kochen mit 20%iger H_2SO_4 in den

Dimethylmethylenkampfer $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C : C(CH_3)_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ über, $Sdp._{758}$ = 200—204°. — Methylpropylketon gibt analog Methylpropylkampforylcarbinol, das bei der Destillation H_2O verliert und Methylpropylmethylenkampfer $C_{15}H_{24}O$ liefert, $Sdp._{10}$ = 158—163°, $Sdp._{756}$ = 253 bis 260°. — Mit Benzophenon wurde analog Diphenylkampforylcarbinol erhalten, Smp. 122,5°. — Läßt man Kampfer auf Brommagnesiumkampfer einwirken, so bildet sich das



Carbinol $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot C(OH)\\ |\quad\quad |\\ CO\quad CH_2\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$, Smp. 160°.

Die Ester einbasischer Säuren treten mit Mg-Derivaten des Kampfers ebenfalls in Reaktion, wobei Carbinol, dessen Wasserabspaltungsprodukt, Diketon und Kampfer gebildet werden. Bei Anwendung von Ameisensäureamylester tritt das Dikampforylcarbinol $(C_{10}H_{15}O)_2CH\cdot OH$ nur in kleiner Menge auf. Mit Essigester entsteht in guter Ausbeute das Methyldikampforylcarbinol $(C_{10}H_{15})_2C(CH_3)\cdot OH$, Smp. 148—149°, ferner unter andern der Acetylkampfer $C_{12}H_{18}O_2$, $Sdp._{11}$ = 127°; Oxim $C_{12}H_{19}O_2N$, Smp. 164°. — Bei Anwendung von Essigsäureamylester war die Ausbeute an Acetylkampfer geringer. — Mit Propionsäureester bildete sich das leicht wasserabspaltende Äthylkampforylcarbinol $(C_{10}H_{15}O)C(C_2H_5)\cdot OH$, Smp. 158—160°, und Propionylkampfer $C_{13}H_{20}O_2$ als Öl vom $Sdp._{11}$ = 138,5°. —

Die durch Einwirkung von Aldehyden und Säureestern gewonnenen Acylkampfer stellen wahrscheinlich die wirklichen β-Diketone dar: $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot R\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$; diese Verbindungen werden auch bei der Umsetzung der Mg-Verbindungen des Kampfers mit Säurechloriden und Anhydriden

gewonnen. Mit Acetylchlorid entsteht wahrscheinlich das Methyldikampforylkarbinol. Benzoylchlorid lieferte das Phenyldikampforylcarbinol $C_{27}H_{36}O_3$, Smp. 155—156°. — Über weitere Derivate, die aus dem Magnesiumbromkampfer usw. entstehen, vgl. Originalarbeit. — Vgl. zur Arbeit MALMGRENS jedoch BRÜHL (B. **37** [1904], 746).

Ferner berichtet ODDO (G. **35**, I, 12; C. **1905**, I, 1148) über das Dikampfochinon und das Isodikampfochinon; letzterer Verbindung, die er auf den verschiedensten Wegen, so auch durch konz. alkohol. Kali und beim Schmelzen mit KOH aus der ersteren erhält, gibt er folgende Konstitution: $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C \text{——} C\\ \| \qquad \| \\ CO \cdot OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$. Die Trennung der beiden Isomeren wird ausgeführt, indem man aus Lösungen das Dikampfochinon auskristallisieren läßt und aus der Mutterlauge hiervon durch Alkohol und Wasser (2 : 1) das Isodikampfochinon abscheidet. Es gelang auch O. ein Additionsprodukt des Dikampfochinons zu erhalten, und zwar durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und Jod; es entstand die additionelle Verbindung $C_{20}H_{29}JO_3 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CJ \cdot (HO)C\\ | \qquad\quad |\\ CO \qquad OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$, kleine dunkelrote Schuppen, Smp. 142—145°; beim Schütteln mit SO_2-Lösung entsteht daraus Dikampfochinon. — Beim Schmelzen mit KOH bildet sich aus dem Dikampfochinon neben der Isoverbindung noch die Kampfenonkampfensäure $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \text{====} C\\ \qquad\qquad\; |\\ COOH \quad OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$, die in geringer Menge auch aus dem Isodikampfochinon entsteht, Smp. 228—230°. Durch Oxydation des Dikampfochinons mit Salpetersäure wurden Kampfersäure und deren Anhydrid gewonnen, während die Isoverbindung zerstört wird. Auch bei der Einwirkung von Na und Mg auf β,β-Dibromkampfer in Toluollösung entsteht Dikampfochinon neben Dikampfer.

BRÜHL (B. **37**, 746, 761) berichtet über metallorganische Synthesen der Acylkampfer bzw. über chemische und physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylkampfer. Bei der Einwirkung von Mg auf eine ätherische Lösung von Bromkampfer bildet sich eine grauweiße Lösung, in welcher ein pulveriger Niederschlag suspendiert ist; das ätherlösliche Produkt dürfte die Zusammensetzung $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot MgBr\\ |\\ CO\end{array}\right.$, $(C_2H_5)_2O$ haben, während die unlösliche Verbindung $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \|\\ C \cdot O \cdot MgBr\end{array}\right.$ (im Gegensatz zu MALMGREN, vgl. oben) zusammengesetzt ist. Auch in siedendem Xylol wirkt Mg lebhaft auf Bromkampfer ein, wobei Kampfer, Borneol(?) und Dikampfendion [ODDOS Dikampfochinon $(C_{10}H_{14}O)_2$] entsteht. — Die Magnesiumderivate setzen sich mit Acetylchlorid unter Bildung von Acetylkampfer und Acetylkampfenolacetat um. Über weitere Derivate vgl. die Originalarbeit. —

Über die Eigenschaften des α-Monobromkampfers ist nachzutragen, daß er in der Medizin vielfach als Schlafmittel Anwendung findet. —

Genau so wie beim Chlorkampfer, beobachtet KIPPING (C. **1905**, I, 1469) eine Isoform des α-Bromkampfers (α'-), da die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe neben CO nicht gleichwertig sind.

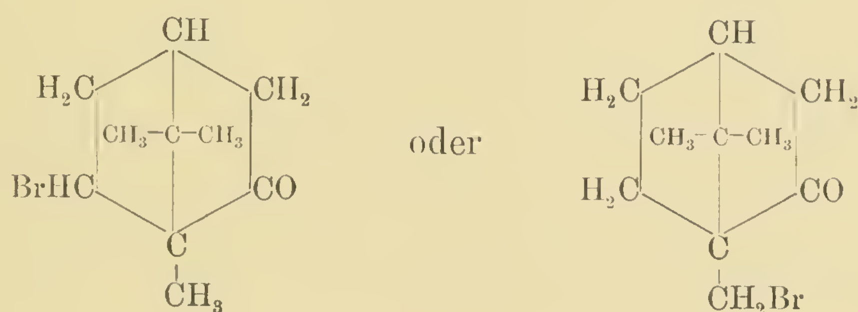
Über das Bromid $C_{10}H_{15}BrO \cdot Br_2$ (?) vgl. PERKIN (Spl. **4**, 126) und SWARTS (Z. **1866**, 628; B. **15**, 1621, 2135); nach ersterem bildet die Verbindung eine kristallinische Masse, nach letzterem ist sie flüssig und sehr unbeständig.

CAZENEUVE (Bl. III, **2**, 713) schüttelt Kampfer mit einer wäßrigen Lösung von unterbromiger Säure und gewinnt einen Bromkampfer mit folgenden Eig.: kleine Kristalle, Smp. 144—145°, $[\alpha]_D = +40°$ (5,5%ige alkohol. Lösung). Vgl. dagegen ALVISI (G. **22**, I, 267), welcher diese Verbindung nicht erhalten konnte. —

Der β-Bromkampfer von MARSH (Soc. **57**, 828; **59**, 968; vgl. auch SWARTS, J. **1862**, 463 und Z. **1866**, 628), welcher von M. beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Kampferlösung gewonnen wurde, ist vielleicht ein α'-Bromkampfer; Smp. 61°, $Sdp._{10} = 130°$; bei der Destillation an der Luft soll er teilweise in α-Bromkampfer übergehen, $[\alpha]_D = +29,4°$, und mit SO_2HCl eine Sulfonsäure $C_{10}H_{15}BrSO_4$ liefern. Durch neue Versuche muß festgestellt werden, ob diese Verbindung einheitlich ist.

Stereoformeln für α- und β-Bromkampfer s. bei MARSH (Soc. **57**, 831) und ODDO (G. **21** [2], 534, 555).

Ein eigentlicher β-Bromkampfer $C_{10}H_{15}BrO$, dem eine der Formeln

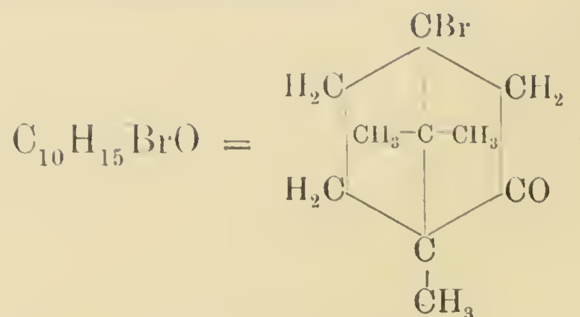


zukäme, ward gleichzeitig von ARMSTRONG und LOWRY (Proc. **17**, 244) aus dem unsubstituierten Kampfersulfobromid, sowie von FORSTER (Proc. **17**, 245) erhalten, welcher eine Lösung von 1-Hydroxykampfen in Natriumacetat enthaltendem Eisessig mit einer Lösung von Brom in Eisessig behandelte; Smp. 79°, $[\alpha]_D = +18°$ (3,3%ige Acetonlösung). Er gibt oxydiert β-Bromkampfersäure (A. und L., a. a. O.), Smp. 78°, $[\alpha]_D = +19°$ (in Alkohol), +16° (in Chloroform), alkohol. Kalilauge eleminiert aus ihm Brom und liefert eine ungesättigte Säure, welche wahrscheinlich zur Kampfolensäurereihe gehört; das Oxim $C_{10}H_{15}Br : NOH$ des Bromkampfers schmilzt bei 156° und liefert mit Brom α, β-Dibromkampfer vom Smp. 114° (F.).

Über Derivate des β-Bromkampfers vgl. ARMSTRONG und LOWRY (Soc. **81**, 1462; C. **1902**, I, 119, 196) und FORSTER (C. **1902**, I, 196). —

Kampfenonhydrobromid

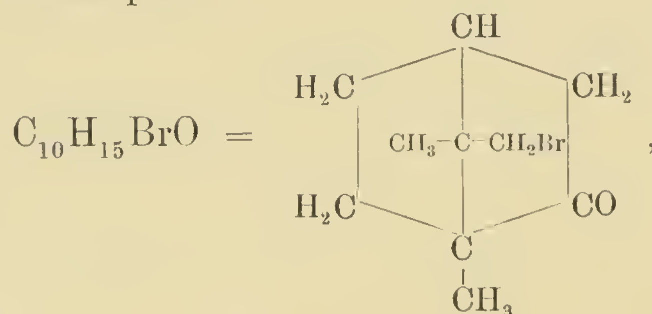
$C_{10}H_{15}BrO$ =



Angeli, Rimini (G. **26**, II, 49) ließen zwei Tage lang eine Lösung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf Kampfenon einwirken; das entstehende Additionsprodukt schmilzt bei 114°, ist sehr beständig gegen Säuren, spaltet sich mit alkohol. Kali sofort in Kampfenon und HBr und erzeugt mit Hydroxylamin Kampfenonoxim.

π-Bromkampfer

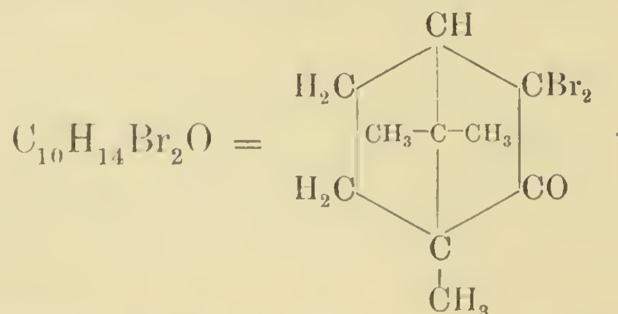
$C_{10}H_{15}BrO$ =



d-Modifikation. Kipping und Pope (Soc. **67**, 382) erhitzen je 4 g d-Kampfersulfonsäurebromid 5—7 Min. lang auf 155°. Revis und Kipping (Proc. Nr. **163**, 48) stellten dieselbe Verbindung dar durch Reduktion von α, π-Dibromkampfer mit Natriumamalgam: tetragonale, durchsichtige Prismen (aus Ligroin) oder lange Nadeln (aus verd. Alkohol), Smp. 93,4°, $[\alpha]_D = + 116{,}01^0$ (1,5 g zu 25 ccm Chloroform): diese Form des π-Bromkampfers ist die stabile, während eine labile Form beim raschen Kristallisieren aus warmer Lösung oder bei langsamem Erkalten der auf 95° erhitzten stabilen Form erhalten wird: Smp. 60—63°. Die niedrig schmelzende Modifikation geht durch Berührung mit einem bei 93° schmelzenden Kristall sofort in die hochschmelzende Modifikation über, deren Oxim bei 124,5° schmilzt. — Der i-π-Bromkampfer entsteht nach Kipping und Pope (Soc. **67**, 387), wenn man i-Kampfersulfonsäurebromid in Mengen von je 2 g auf 150° erhitzt: Smp. 92,7°, ist ebenfalls dimorph. —

Dibromkampfer, α,α'-Dibromkampfer

$C_{10}H_{14}Br_2O$ =



Kachler und Spitzer (M. 3, 205; C. **1882**, 498; M. **4**, 486) erhitzen Monobromkampfer mit 1 Mol. Brom und etwas $CHCl_3$ am Rückflußkühler; aus

dem gewonnenen Sirup schied sich allmählich der Dibromkampfer ab, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. SWARTS (B. **15**, 1621) wendete zu gleichem Zwecke PBr_5 an. **Physik. Eig.**: rhombische Kristalle (v. ZEPHAROVICH, M. **3**, 231) vom Smp. 61°; mit Wasserdämpfen flüchtig: 100 Tl. absoluten Alkohols lösen bei 20° 22 Tl. Dibromkampfer. Nach LOWRY (Soc. **73**, 587) schmilzt Dibromkampfer bei 60° und hat $[\alpha]_{D_{20}} = + 40°$ (fast unabhängig vom Lösungsmittel und der Konzentration der Lösung); nach PERKIN (Soc. **81**, 311, 318): $[\alpha]_D = + 42{,}067°$ (in Äthylenchlorid) ($p = 34{,}292$); ebenso vgl. daselbst optisches Brechungsvermögen und magnetische Rotation; vgl. auch ARMSTRONG und MATTHEWS (B. **11**, 150 und B. **12**, 1358), sowie BRÜHL (B. **37**, 2069). **Chem. Eig.**: Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht Monobromkampfer, ebenso mit Phenylhydrazin, bzw. dem Phenylhydrazinderivat (SCHIFF, B. **14**, 1379; ALVISI, G. **22**, I, 268); bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkohol. ätherischer Lösung entstehen Monobromkampfer und Kampfer. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird Dibromkampfer nicht angegriffen, dagegen bildet sich beim anhaltenden Kochen mit einem Gemisch von konz. und rauchender Salpetersäure $CHBr(NO_2)_2$, Kampforonsäure und Oxykampforonsäure (KACHLER und SPITZER, M. **4**, 554). Rauchende Salpetersäure gibt einen Körper $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, während höchst konz. HNO_3 Dibromkampfolid $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ erzeugt. Mit Na und CO_2 wird Kampfokarbonsäure gebildet. Chloralhydrat liefert eine nicht gut kristallisierende Verbindung (SWARTS, B. **15**, 2135). LAPWORTH und CHAPMAN (Soc. **77**, 311) erhalten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure Kampforonsäure und Homokampforonsäure, aber keine Isokampforonsäure, ferner Dibromkampfolid, eine Nitroverbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$, etwas Bromnitrokampfer und das Lakton einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$. LAPWORTH (Proc. Nr. 212; Soc. **75**, 1134) erhält beim Erhitzen des α, α'-Dibromkampfers mit Silbernitrat usw. in Eisessiglösung neben anderen Produkten Bromkampfolensäure. LAPWORTH u. CHAPMAN (Proc. Nr. 212; Soc. **75**, 992) gewinnen bei der Einwirkung von verd. Salpetersäure bei Gegenwart von $AgNO_3$ Homokampforonsäure und die Nitroverbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$. ODDO (G. **27**, II, 124) erhält bei der Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung den α-Bromkampfer und einen Körper $(C_{10}H_{15}BrO)_2$ vom Smp. 128—129°, der leicht HBr abspaltet.

Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_2$. FORSTER (Proc. **146**, 5) oxydiert α, α'-Dibromkampfer mit Salpetersäure ($d = 1{,}52°$) und erhält dabei eine Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ vom Smp. 152°, die indifferent ist und mit Zinkstaub und NH_3 übergeht in die

Verbindung $C_{10}H_{13}BrO_2$ vom Smp. 159°; diese ist phenolartig und gibt mit Brom die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ zurück; mit rauchender HNO_3 entsteht

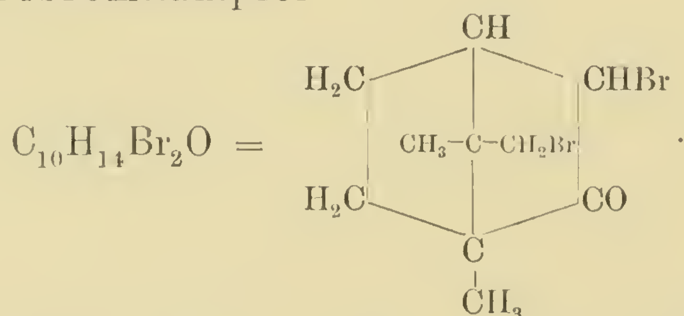
Verbindung $C_9H_{12}Br(NO_2)O$.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$, ev. ein Dinitrolakton $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O_2$; LAPWORTH und CHAPMAN (Soc. **75**, 993; **77**, 312) erhalten diese Verbindung bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure ($d = 1{,}42$) auf α, α'-Dibromkampfer usw., Smp. 93—94°. —

α, β-Dibromkampfer $C_{10}H_{14}Br_2O$. Kachler und Spitzer (M. **3**, 205) und Swarts (B. **15**, 1622) erhalten neben dem *α, α'*-Dibromkampfer einen zweiten Dibromkampfer, diesen aber besonders, wenn sie z. B. 11 g Bromkampfer und 12 g Brom 6—10 Stunden lang auf 110—120° erhitzen; Smp. 115°, rhombisch (v. Zepharovich, M. **3**, 231). Dieser Dibromkampfer wird beim Erhitzen auf 120° in einer Atmosphäre von HBr in *α, α'*-Dibromkampfer umgewandelt (Swarts, B. **15**, 2135); er liefert beim Kochen mit alkohol. Kali keinen Bromkampfer, mit Na und CO_2 entsteht aus ihm keine Kampfocarbonsäure, er gibt mit PBr_5 Tribromkampfer, mit rauchender Salpetersäure behandelt Dibromnitrokampfer, mit Natriumamalgam erhält man aus ihm Kampfer und wenig Kampfolensäure; er geht mit Chloralhydrat und Hydroxylamin keine Verbindung ein, während er sich mit Phenylhydrazin zu dem Derivat $C_{10}H_{14}(N_2HC_6H_5)_2$ verbindet. Armstrong und Lowry (Proc. 242) gewinnen den *α, β*-Dibromkampfer durch Erhitzen von *α*-Bromkampfer-*α'*-sulfobromid; Smp. 113° (Lowry, Soc. **73**, 588). Perkin (Soc. **81**, 311, 318): $[\alpha]_D = +104,167°$ in Äthylenchlorid ($p = 25,812$); siehe daselbst auch über opt. Brechung und magn. Rotation. Dieser Dibromkampfer läßt sich nicht in Stereoisomere zerlegen wie die Chlorbromkampfer (L.); Salpetersäure oxydiert den *α, β*-Dibromkampfer außer zu Dibromnitrokampfer zu einer *β*-Bromkampfersäure und Tribromkampfer (Proc. Nr. 242).

α, π-Dibromkampfer

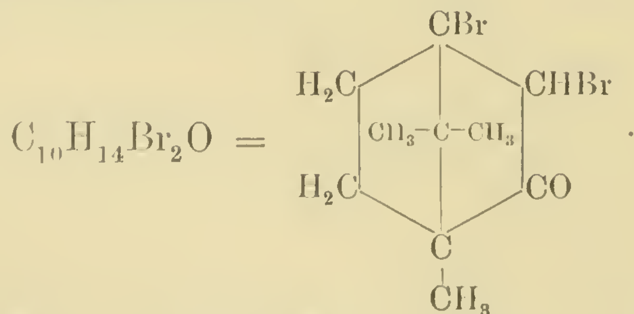
$C_{10}H_{14}Br_2O$ =



Kipping und Pope (Soc. **67**, 391) gewinnen diese Verbindung durch Erhitzen von Bromkampfersulfonsäurebromid auf 165°: Smp. 152—153°, $[\alpha]_D = 98,85°$ (0,98 g zu 25 ccm $CHCl_3$). Durch Reduktion bildet sich der d-*π*-Bromkampfer, bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Dibromnitrokampfer und Bromkampfersäure. Lapworth (Soc. **75**, 574) gewinnt den *α, π*-Dibromkampfer durch Kochen von *α, α', π*-Tribromkampfer mit starker Kalilauge. —

Kampfenondibromid

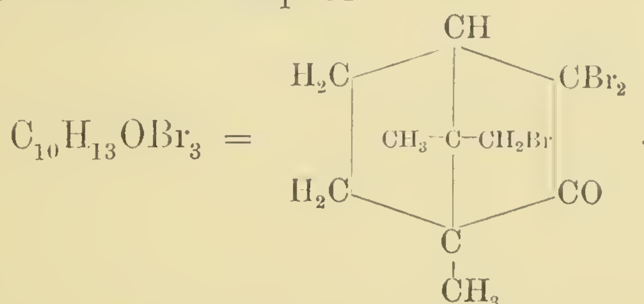
$C_{10}H_{14}Br_2O$ =



Angeli und Rimini (G. **26**, II, 50) bromieren Kampfenon in Chloroformlösung; das entstehende Dibromid vom Smp. 58—59° wird von alkohol. Kali sofort in Bromkampfenon und HBr gespalten.

Tribromkampfer $C_{10}H_{13}Br_3O$. De la Royère (Bl. II, **38**, 580) erhitzt α,β-Dibromkampfer mit PBr_5 im Rohr auf 100°: Smp. 63—64°, wird von naszierendem Wasserstoff zu Kampfer reduziert. — Armstrong und Lowry (Proc. Nr. 242) scheinen dieselbe Verbindung aus dem α,β-Dibromkampfer durch Einwirkung von HNO_3 gewonnen zu haben; Smp. 66°, $[\alpha]_D = +2°$ (in 2,5%iger Acetonlösung). — Zur Konstitution dieses Körpers ist zu bemerken, daß vielleicht ein α,α',β-Tribromkampfer vorliegt, in dem das β-Bromatom in C_6 oder ev. auch in C_7 steht.

α,α',π-Tribromkampfer



Lapworth (Soc. **75**, 573) erhitzt α,α'-Dibromkampfer-π-sulfobromid in kleinen Portionen schnell auf 210°. Die Verbindung ist auch durch Einwirkung von Brom auf α,π-Dibromkampfer bei 120° darstellbar: Smp. 69—70°. Beim Erhitzen mit Kalilauge geht α,α',π-Tribromkampfer in α,π-Dibromkampfer über.

Verschiedene Chlor-bromkampfer. Die Monochlor-monobromkampfer sind unter anderem gewonnen worden durch Erwärmen von α-Chlorkampfer mit Brom; je nachdem man längere oder kürzere Zeit erhitzt, bekommt man verschiedene Produkte, denn das Chlor bleibt in der α-Stellung stehen, das Bromatom tritt jedoch entweder ebenfalls in α-Stellung oder in β-Stellung; diese β-Stellung dürfte alsdann wiederum die C_6- oder C_7-Stellung sein. Man muß aber im Auge behalten, daß wir eine α- und α'-Stellung haben, da durch die Lagerung des dimethylierten Brückenkohlenstoffatoms die beiden der CO-Gruppe benachbarten Wasserstoffatome nicht gleichwertig sind; daher müssen ein α-Chlor-α'-Brom- und ein α-Brom-α'-Chlorkampfer existieren.

Ein Gemenge dieser beiden letzteren Kampfer erhielt Cazeneuve (Bl. II, **44**, 118), indem er α-Chlorkampfer mit 1 Mol. Brom im Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzte; Smp. 51,5°, $[\alpha]_j = +51°$. Die Lösungen dieses Körpers zersetzen sich teilweise beim Stehen an der Luft im Gegensatz zu denen des α,β-Derivates (s. unten). Lowry (Soc. **73**, 574) zerlegte dieses Gemisch in zwei Stereoisomere:

α-Chlor-α'-bromkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C<\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix}\\|\\CO\end{matrix}$. L. gewann diese Verbindung auch aus α-Bromkampfer und Sulfurylchlorid; Smp. 61°, $[\alpha]_D = +10°$ (in Chloroform), sie ist weniger löslich als die stereoisomere Verbindung, mit der sie isomorph ist, und gibt durch Reduktion α-Chlorkampfer. — Demnach kann diese Verbindung vermöge ihrer schweren Löslichkeit auch aus dem Gemisch, das Cazeneuve erhalten hat, herausgetrennt werden.

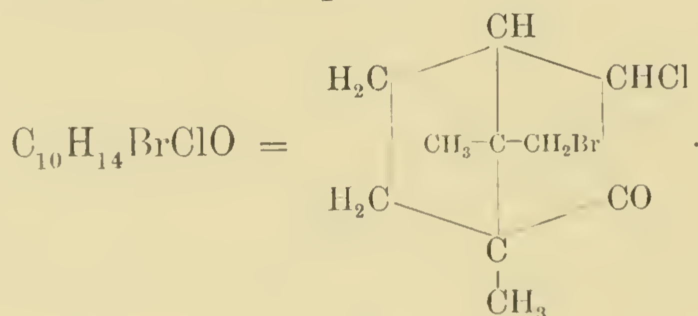
α-Brom-*α'*-chlorkampfer $C_8H_{14}<\underset{CO}{\overset{C<\substack{Cl\\Br}}{|}}$ bildet sich neben der stereoisomeren, eben erwähnten Verbindung; Smp. 55°, $[\alpha]_D => 64°$ (in Chloroform). Er ist leichter löslich als die isomere Verbindung und liefert bei der Reduktion ebenfalls *α*-Chlorkampfer.

β-Brom-*α*-chlorkampfer $C_8H_{13}Br<\underset{CO}{\overset{CHCl}{|}}$. Cazeneuve (Bl. II, **44**, 116) erhitzt *α*-Chlorkampfer mit 1 Mol. Brom 5 Stunden lang im Rohr auf 100° usw.: orthorhombische Prismen (Cazeneuve, Morel, Bl. II, **44**, 164): Smp. 98°, $[\alpha]_j = + 78°$ (in Chloroform). Beim Kochen mit alkohol. Kali soll aus ihm Kampfinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (?) entstehen (Kampfolensäure?). Vgl. auch Lowry (Soc. **73**, 587). Armstrong und Lowry (Proc. Nr. **242**) erhalten dieselbe Verbindung beim Erhitzen von *α*-Chlorkampfer-*α'*-sulfobromid: Smp. 98°, $[\alpha]_D = +42°$ (5%ige Benzollösung) und 69,8° (5%ige Chloroformlösung), nicht in Stereoisomere spaltbar. Bei der Einwirkung von Brom auf Chlorkampfer nach A. und L. muß demnach das Brom aus der *α'*-Stellung des Sulfobromids in die *β*-Stellung gegangen sein; demnach scheinen die *β*-Halogenkampfer die stabileren zu sein, vielleicht ist die *β*-Stellung auch C_5, da sie im Raume in der Nähe der C_3-Stellung steht, jedoch kann man auch annehmen, daß die im Raume in der Nähe von CO stehende Methylen$_6$-Gruppe besonders reaktionsfähig in bezug auf ihre Wasserstoffatome geworden ist.

β-Chlor-*α*-bromkampfer $C_8H_{13}Cl<\underset{CO}{\overset{CHBr}{|}}$ wird von Forster (Soc. **81**, 273) aus *β*-Chlorkampfer vom Smp. 132,5° und Brom durch Erhitzen gewonnen; Smp. 101°, $[\alpha]_D = + 126,5°$ (0,5021 g in 25 ccm Chloroform).

α,π-Chlorbromkampfer

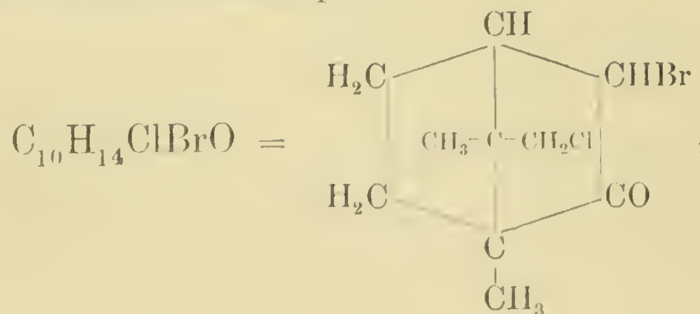
$C_{10}H_{14}BrClO$ =



Kipping und Pope (Soc. **67**, 393) erhitzen 5 g Chlorkampfersulfonsäurebromid auf 150°: orthorhombische Prismen vom Smp. 138—138,5°, $[\alpha]_D = + 85,24°$ (1,679 g zu 25 ccm $CHCl_3$).

α,π-Bromchlorkampfer

$C_{10}H_{14}ClBrO$ =



bildet sich nach KIPPING u. POPE (Soc. 67, 394) beim Erhitzen von α-Bromkampfersulfonsäurechlorid; orthorhombische Prismen vom Smp. 132—133°.

Von den Chlordibromkampfern $C_{10}H_{13}ClBr_2O$ sind zwei dargestellt worden:

1. β,α'-Dibrom-α-chlorkampfer $C_8H_{13}Br\langle{}^{C\langle{}^{Br}_{Cl}}_{CO}$. LOWRY (Soc. 73, 584) erhitzt α-Chlorkampfer mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr, wobei gleichzeitig die weniger lösliche stereoisomere Verbindung entsteht, mit welcher sie ein bei 81° schmelzendes Gemisch gibt mit $[\alpha]_D = +43{,}016°$ (in Äthylenchlorid) ($p = 36{,}668$); über optisches Brechungsverm. und magn. Rot. vgl. PERKIN (Soc. 81, 311, 318).

2. β,α-Dibrom-α'-chlorkampfer $C_8H_{13}Br\langle{}^{C\langle{}^{Cl}_{Br}}_{CO}$ entsteht neben der eben erwähnten stereoisomeren Verbindung; rhombische Prismen, Smp. 84°, $[\alpha]_{D_{16}} = +51{,}3°$ (in 5%iger Chloroforml.), die weniger löslich sind als die stereoisomere Verbindung. —

LOWRY (Soc. 73, 569) beschäftigt sich in einer sehr wichtigen Abhandlung mit den Verbindungen, die sich zu drei Gruppen vom α-Bromkampfer und α-Chlorkampfer ableiten; die Glieder jeder Gruppe bilden eine isomorphe Reihe:

	Smp. Grade	$[\alpha]_D$ Grade	Axenverhältnisse
I. α-α-Reihe			
α-α-Dibromkampfer	60	40	1,5778 : 1 : 2,0685
α-α-Bromchlorkampfer	55	51	1,5395 : 1 : 1,9144
α-α-Chlorbromkampfer	58	26	1,5338 : 1 : 1,9020
α-α-Dichlorkampfer	96	57	1,4820 : 1 : 1,8358
II. β-α-Reihe			
β-α-Dibromkampfer	113	100	1,83 : 1 : 1,92
β-α-Bromchlorkampfer	98	70	—
III. β-α-α-Reihe			
β-α-α-Dibromchlorkampfer	81	44	1,4627 : 1 : 2,1332
β-α-α-Tribromkampfer	64	—	—
β-α-α-(?)-Trichlorkampfer	54	—	—

Es geht ferner aus der Arbeit klar hervor, daß die Isomerie in der α-Stellung zweifellos durch eine verschiedene Lagerung der Halogenatome usw. zum ganzen Molekül hervorgerufen wird, da unter anderen der α,α'-Dibromkampfer nicht in isomere Verbindungen zerlegt werden kann.

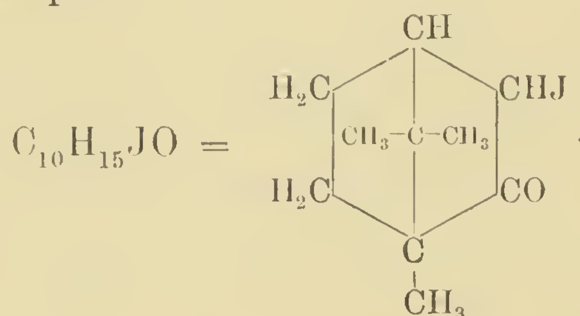
Über die Derivate des Bromkampfers bzw. der Dibromkampfer vgl. BRÜHL (B. 37 [1904], 2069), welcher Natriummethylat auf α,α'-Dibrom-

kampfer, auf α-Brom- und α-Chlorkampfer, auf α,β-Dibromkampfer usw. einwirken läßt. Aus den α-Substitutionsprodukten gewinnt B. Oxymethylenkampfer, während die Reaktion bei den β-halogenierten Kampfern anders verläuft.

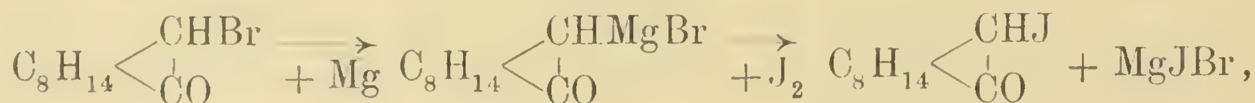
Jodsubstitutionsprodukte des Kampfers.

Während wir bei der Einwirkung von Chlor bzw. Brom auf Kampfer zu Substitutionsprodukten des Kampfermoleküls kommen konnten, in denen die Substituenten in α-Stellung, π-Stellung und drittens in eine β-Stellung getreten waren, hat man beim Jod bisher nur α-Substitutionsprodukte beobachtet, und zwar sind hier ein α-Monojod- und ein α,α-Dijodkampfer bekannt.

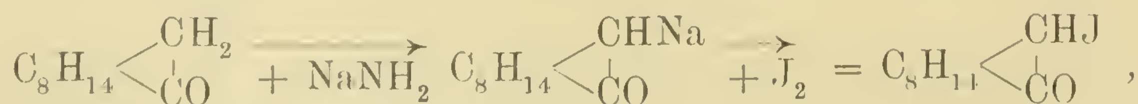
α-Jodkampfer



Haller (Diss., Nancy 1879; C. r. **80**, 695; **87**, 695, 843, 929) behandelte Natriumkampfer mit Jod oder Jodcyan usw. und erhielt dabei die genannte Verbindung; Smp. 43—44°, $[\alpha]_D = +160{,}42°$; sie wird von $AgNO_3$ und wäßriger Kalilauge nicht angegriffen, durch Erwärmen mit konz. alkohol. Kali scheint aus ihr Oxykampfer zu entstehen. — Alsdann beschäftigt sich Brühl (B. **37** [1904], 2156) ausführlich mit dem Jodkampfer. B. erhält den Jodkampfer, indem er 1. im Jodformylkampfer $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CJ\cdot CH:O}{|\,CO}$ die Formylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, 2. indem er den Dijodkampfer $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CJ_2}{|\,CO}$ teilweise reduziert, 3. indem er auf den o-Bromkampfer Mg und Jod einwirken läßt:



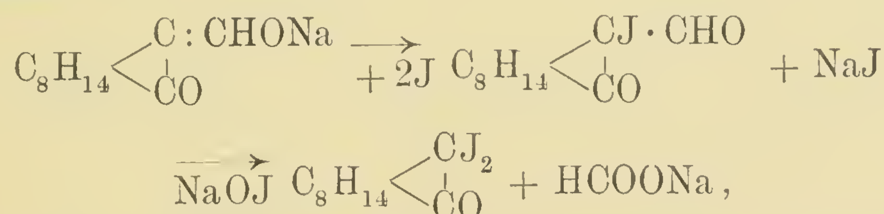
ferner 4. aus Kampfer, Natriumamid und Jod



5. aus Kampfernatrium und Jod, besonders wenn man Natriumstaub auf eine ätherische Lösung von Kampfer bei gewöhnlicher Temperatur usw. einwirken läßt; letztere Reaktion deckt sich mit jener von Haller, aber die Ausbeuten an Jodkampfer ließen bei letzterem zu wünschen übrig.

Über die Eigenschaften des Jodkampfers sagt Brühl: farblose Nadeln oder Prismen vom Smp. 44°, gleicht im Aussehen dem bei 76° schmelzenden α-Brom- und dem bei 93° schmelzenden α-Chlorkampfer; erwärmt man Jodkampfer in Xylollösung mit aktiviertem Natriummethylat, so entsteht Oxymethylenkampfer; vgl. über weitere Umsetzungen die Originalarbeit. — A. a. O., S. 2182 wird über die physiologische Wirkung des Monojodkampfers angegeben, daß dieser einen nur an empfindlichen Schleimhäuten stark reizenden Körper darstelle, keine sehr stark antiseptischen Eig. besitzt und nicht giftig ist (Merck).

α, α'-Dijodkampfer $C_{10}H_{14}J_2O = C_8H_{14}\langle{}^{CJ_2}_{CO}$; Brühl (B. **37**, 2165) gewinnt diese Verbindung, indem er Jod und Alkali auf den Jodformylkampfer einwirken läßt; letzterer war dargestellt worden aus Natriumoxymethylenkampfer und Jod, so daß folgende Umsetzungen stattgefunden haben müssen:



$$C_8H_{14}\langle{}^{C:CHONa}_{CO} \xrightarrow{+2J} C_8H_{14}\langle{}^{CJ\cdot CHO}_{CO} + NaJ$$

$$\xrightarrow{NaOJ} C_8H_{14}\langle{}^{CJ_2}_{CO} + HCOONa,$$

Ausbeute 83—90% der Theorie. Der Dijodkampfer gleicht dem Jodoform; er schmilzt bei 108—109°, geht durch kurzes Kochen einer methylalkoholischen Lösung mit Kali in α-Jodkampfer über und liefert mit alkoholfreiem aktiviertem Natriummethylat in Benzol Oxymethylenkampfer und Kampfer.

Über die direkte Einwirkung von Jod auf Kampfer vgl. Raymann und Preis (B. **13**, 346), welche bei dieser Reaktion ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, so daß demnach Reduktion des Kampfers eingetreten sein muß. Vgl. ferner Claus (J. pr. **25**, 257; Rev. scient. IX, 181), Kekulé und Fleischer (B. **6**, 934), sowie Armstrong und Gaskell (C. **1878**, 117).

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren und ähnlich reagierender Körper (PCl_5 usw.) auf Kampfer.

Die Halogenwasserstoffsäuren reagieren mit Kampfer im Prinzip derartig, daß Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Halogenwasserstoffs austritt und durch Halogen ersetzt wird. Jedoch verlaufen diese Reaktionen durchaus nicht glatt, da die Nebenreaktionen aller dieser Säuren dem Kampfer gegenüber, namentlich in der Wärme, vielfach zu Hauptreaktionen werden. So wirkt Jodwasserstoffsäure reduzierend, Bromwasserstoff reagiert in der Kälte nur wenig, während in der Wärme Zersetzung eintritt und das entstehende Brom substituierend wirkt. Außerdem findet sowohl mit Brom-, als auch mit Chlorwasserstoffsäure, besonders in der Wärme, Ringsprengung statt und wir verbleiben nicht mehr im Kampfertypus. Um

daher O durch Cl zu ersetzen, verwendet man PCl_5. Auf die Reaktionen der Halogenwasserstoffsäuren dem Kampfer gegenüber usw. werden wir bei der Wasserabspaltung des Kampfers Gelegenheit haben zurückzukommen.

Kampferdichlorid (Dichlor-2,2-kampfan) $C_{10}H_{16}Cl_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CCl_2\end{matrix}$

Gerhardt (Grhdt. **III**, 694) läßt Chlorphosphor auf Kampfer einwirken, erhält aber keine durchsichtigen Resultate: „Si on le dissout dans le protochlorure de phosphore, et qu'on y dirige du chlore, il se produit différents produits chlorés qu'il est difficile d'obtenir d'une composition constante." — Alsdann beschäftigen sich mit dieser Reaktion Pfaundler (A. **115**, 29), Louguinine und Lippmann (Spl. **5** [1867], 260), Montgolfier (A. ch. V, **14** [1878], 108), Ballo (A. **197** [1879], 336) und Spitzer (B. **13** [1880], 1046); aber erst durch die Arbeiten Spitzers (A. **196**, 262 und M. **1**, 312; A. **200** [1880], 361) werden gut kristallisierte Verbindungen erhalten. Entweder wird ein Teil Kampfer mit $1^1/_3$ Tl. PCl_5 in der Kälte sich selbst überlassen oder man chloriert Bornylchlorid; Smp. 155 bis 155,5°. Bei der trocknen Destillation des Kampferdichlorids entsteht Cymol; beim Erhitzen mit Chinolin bildet sich Chlorkampfen $C_{10}H_{15}Cl$, Sdp. 198—200° (Marsh und Gardner, Proc. **136**, 57 und Soc. **71**, 288). Beim Schmelzen mit Natrium erhält man Kampfen $C_{10}H_{16}$, außerdem wenig Cymol und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?). Bei der Behandlung mit Alkyljodiden und Natrium entstehen alkylierte Kampfene. Nach Ballo (A. **197**, 336) ergibt die Oxydation mit HNO_3 „Camphorsäure" und ein flüchtiges Öl. — Nach neueren Untersuchungen von Marsh und Gardner (Chem. N. **74**, 279; C. **1897**, I, 98 und 984) sollen bei der Einwirkung von PCl_5 zwei isomere Chlorkampfenhydrochloride gebildet werden, die durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther getrennt werden können:

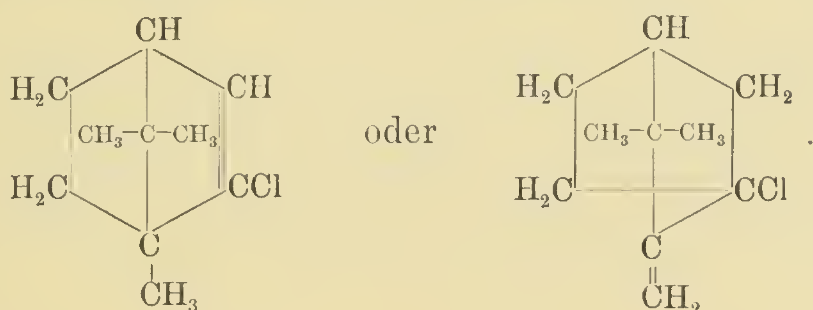
1. das α-Chlorkampfenhydrochlorid, das mit der von Spitzer beschriebenen Verbindung ev. identisch ist; Smp. 155°, $[\alpha]_D = -9°$ und

2. das β-Chlorkampfenhydrochlorid, Smp. 168°, $[\alpha]_D = -27,7°$. — Durch Salzsäureabspaltung (mit Eisessig und Zinkstaub) entstehen aus beiden Verbindungen Chlorkampfene vom Sdp. 202° und 199—201°, $[\alpha]_D = -29,3°$ bzw. $-33,2°$; es ist fraglich, ob diese beiden Chlorkampfene identisch sind. Durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$: Sdp. 230°, $d_{18/5} = 0,9347$; diese hat sich späterhin nach den Vermutungen von Sch. u. Co. (Sch. **1899**, I, 60) und nach den Untersuchungen von Bredt als Carvenon herausgestellt.

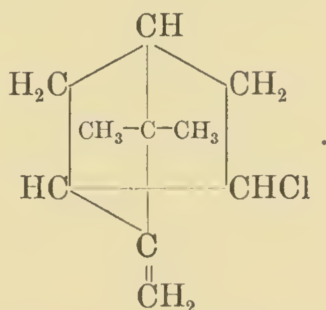
Bredt (A. **314** [1900], 369) beschäftigte sich mit der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Dichlorkampfen. Bereits Marsh und Hartridge (Soc. **73** [1898], 856) haben sowohl auf $C_{10}H_{16}Cl_2$, als auch auf Monochlorkampfen konz. H_2SO_4 einwirken lassen. Bredt ließ 150 g Kampfer mit 255 g PCl_5 fünf Wochen lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen; er erhielt 26 g $C_{10}H_{16}Cl_2$ vom Smp. 160—163°, das sehr flüchtig und wahrscheinlich identisch ist mit dem α-Chlorkampfenhydrochlorid. Außerdem erhielt er aus der Mutterlauge das Haupteinwirkungsprodukt $C_{10}H_{16}Cl_2$ vom Smp.

157—158°; jedoch ist es nach B. fraglich, ob diese Verbindung einheitlich ist. Durch Einwirkung von H_2SO_4 auf beide Dichloride erhielt er Carvenon, außerdem ein gegen H_2SO_4 ziemlich beständiges Dichlorid vom Smp. 187—188°, welches bei weiterer Einwirkung von H_2SO_4 ebenfalls Carvenon lieferte.

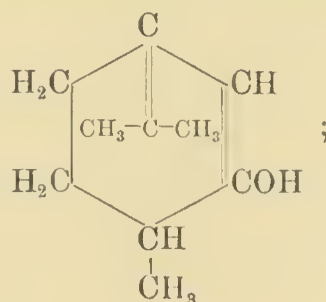
Zur Konstitution der Dichlorkampfane $C_{10}H_{16}Cl_2$ und der daraus dargestellten Chlorkampfene ist zu bemerken, daß aus dem Kampfer primär sich das Dichlor-2, 2-kampfan bilden dürfte. Dieses Dichlorkampfan ist ein chloriertes Bornylchlorid bzw. chloriertes Isobornylchlorid, wenn wir Borneol und Isoborneol als stereoisomer und sekundär auffassen. Wir können nun bekanntlich vom Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid) zum Bornylen unter Erhaltung des Kampfertypus kommen, oder aber vom Isobornylchlorid sehr leicht zum Kampfen unter Invertierung zum Kampfen-(Isokampfan- oder Fenchon-)typus. Danach könnte dem Chlorkampfen eine der folgenden beiden Konstitutionen zukommen:



Wir können jedoch auch annehmen, daß der Ring an anderer Stelle aufgeht, alsdann resultiert folgendes Chlorkampfen:



Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Chlorkampfen muß in allen Fällen das Cl zunächst durch SO_4H bzw. OH ersetzt werden. Liegt nun im Chlorkampfen der Bornylentypus, der identisch ist mit dem Kampfertypus, vor, so erhalten wir eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, die sich sehr leicht unter Sprengung des Fünfrings an dem dimethylierten Kohlenstoffatom in folgenden doppelt ungesättigten Körper invertieren könnte:



ein derartiger Alkohol muß sich sehr leicht zu Carvenon isomerisieren. Nehmen wir dagegen den Kampfentypus für das Chlorkampfen an, so wäre eher Cymol zu erwarten, wenn auch hierbei die Entstehung von Carvenon nicht ausgeschlossen ist. Weitere Versuche müssen die Frage entscheiden, ob in den Chlorkampfenen chloriertes Bornylen oder chlorierte Kampfene bzw. beide vorliegen.

Halogen-nitro-kampfer.

Durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf die Halogenkampfer entstehen Halogennitrokampfer, die je nach der Stellung des Halogens bzw. der Halogene auch verschieden substituierte Derivate des Kampfers darstellen; gewöhnlich ist man bei der Darstellung dieser Verbindungen von den α-Chlor- bzw. Bromkampfern ausgegangen, jedoch auch von den α, π-Dibromkampfern usw.

Chlornitrokampfer. α, α-Chlornitrokampfer $C_8H_{14}<\overset{CClNO_2}{\underset{CO}{|}}$.
Diese Verbindung muß in zwei Formen existieren, je nachdem sich die Stellung des Chlors bzw. der NO_2-Gruppe zum dimethylierten Kohlenstoffatom im Kampfermolekül befindet, so daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den α-substituierten Chlor-bromkampfern.

α-Chlor-α'-nitro-kampfer $C_8H_{14}<\overset{C<^{NO_2}_{Cl}}{\underset{CO}{|}}$ entsteht, wenn man α-Chlorkampfer mit sehr konzentrierter Salpetersäure erwärmt (Schiff, Puliti, B. **16**, 888); das Einwirkungsprodukt wird mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, wobei der α-Chlor-α'-nitro-Kampfer zurückbleibt. Nach Cazeneuve erhält man Chlornitrokampfer (Bl. II, **39**, 504; C. r. **96**, 589), wenn man 200 g α-Chlorkampfer mit 800 g rauchender Salpetersäure schnell bis auf 400 g einkocht usw.; orthorhombische Prismen (Cazeneuve und Morel, Bl. II, **44**, 164), Smp. 95°, $[\alpha]_j = -62°$; Chlornitrokampfer gibt die Nitrosoreaktion und liefert beim Kochen mit Toluol und Natrium Nitrokampfer; beim Erhitzen entsteht aus ihm etwas Kampferchinon. — Nach Lowry (Soc. **73**, 988) entsteht der α-Chlor-α'-nitrokampfer ausschließlich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Chlorkampfer, ferner neben der stereoisomeren Form α'-Chlor-α-nitrokampfer, wenn α-Nitrokampfer mit Chlor behandelt wird: Smp. 95°, $[\alpha]_D = -4{,}8°$ (in 10%iger Chloroforml.), $-39{,}2$ (in 10%iger Benzoll.). Nach Perkin (Soc. **81**, 314, 317): $[\alpha]_D = +6{,}924°$ (in Äthylenchlorid; $p = 43{,}803$); daselbst vgl. auch opt. Brech. und magn. Rotation.

α'-Chlor-α-nitrokampfer $C_8H_{14}<\overset{C<^{Cl}_{NO_2}}{\underset{CO}{|}}$ wird nach Lowry (Soc. **73**, 990) gebildet bei der Einwirkung von Cl auf α-Nitrokampfer: Smp. 132°, $[\alpha]_D = +13°$ (4%ige Chloroforml.), $[\alpha]_D = +19°$ (3%ige Benzoll.), in

verd. Alkohol weniger löslich als die stereoisomere Verbindung. — Die von CAZENEUVE (Bl. II, **39**, 504; **47**, 926; **49**, 427; C. r. **98**, 306), sowie von SCHIFF und PULITI (B. **16**, 888) beschriebene β-Verbindung vom Smp. 98° bzw. 110° ist nicht einheitlich.

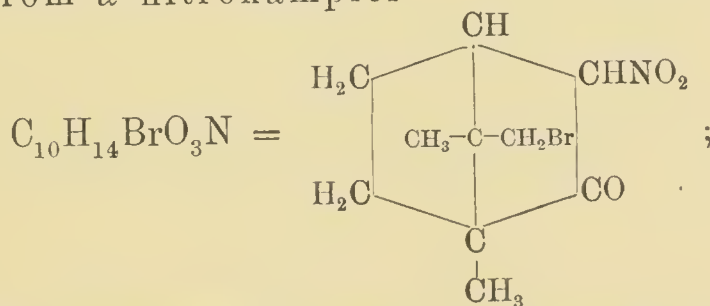
Bromnitrokampfer. Während wir es bei den Chlornitrokampfern im wesentlichen nur mit der α-Substitution zu tun hatten, sind bei den Bromnitrokampfern auch β- und π-Substitutionen bekannt.

α-Brom-α'-nitrokampfer $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}NO_2\\Br\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$; SCHIFF (B. **13**, 1402) und CAZENEUVE (Bl. II, **42**, 69) lassen Salpetersäure in der Wärme auf Bromkampfer einwirken; orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, Bl. II, **44**, 165), Smp. 104—105°, $[\alpha]_j = -127°$; Bromnitrokampfer läßt sich durch alkoholische Kalilauge und andere Reduktionsmittel in Nitrokampfer überführen. — LOWRY (Soc. **73**, 988) gewinnt diesen Bromnitrokampfer neben dem stereoisomeren α'-Brom-α-nitrokampfer bei der Einwirkung von Brom auf Nitrokampfer; Smp. 107°, $[\alpha]_{D_{20}} = -22°$ (in 10%iger Chloroforml.), −50° (in 10%iger Benzoll.); über opt. Brech. und magn. Rotat. vgl. PERKIN (Soc. **81**, 314, 317). — Bei der Einwirkung von alkohol. $AgNO_3$ auf Bromnitrokampfer entsteht Kampferchinon, Phenylhydrazin erzeugt damit Nitrokampfer (FORSTER, Proc. Nr. 252).

α'-Brom-α-nitrokampfer $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}Br\\NO_2\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$ wurde von LOWRY (Soc. **73**, 989) als Nebenprodukt gewonnen, als er Brom auf α-Nitrokampfer einwirken ließ; Smp. 106°, $[\alpha]_D = +53°$ (in 0,5%iger Chloroformlösung).

π-Brom-α-nitrokampfer

$C_{10}H_{14}BrO_3N$ =



LAPWORTH und KIPPING (Soc. **69**, 309) erhitzen einen Teil α',π-Dibrom-α-nitrokampfer in methylalkoholischer Lösung mit wäßriger Kalilauge usw.; er kristallisiert aus Alkohol, Essigäther, Aceton oder verd. Essigsäure in orthorhombischen Nadeln vom Smp. 126°, aus Chloroform + Essigäther in tetrag. Pyr. vom Smp. 108°, die jedoch nach dem Erstarren bei 126° schmelzen (Soc. **69**, 311); aus einer kalten Lösung in Chloroform resultieren orthorhombische Tafeln, die bei 142° und nach dem Erstarren ebenfalls bei 126° schmelzen; $[\alpha]_D = 33°$. Beim Kochen mit konz. HNO_3 bildet sich π-Bromkampfersäure, beim Erwärmen mit konz. HCl entsteht π-Brom-α-isonitrokampfer; durch Natriumamalgam wird Bromaminokampfer gebildet, während mit Zinkstaub und Essigsäure Aminokampfer entsteht. π-Brom-α-nitro-kampfer stellt eine kräftige Säure dar. — Der eben erwähnte

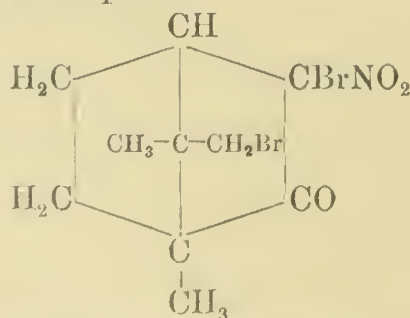
π-Brom-α-isonitrokampfer entsteht nach LAPWORTH und KIPPING (Soc. **69**, 318) beim Erwärmen von 1 Tl. π-Brom-α-nitrokampfer mit 5 Tl. konz. HCl: Smp. 109—112°, aus Wasser umkristallisiert, dagegen wasserfrei bei 137—138°, $[\alpha]_D = 52{,}7°$; diese Modifikation ist bedeutend löslicher in H_2O als der isomere Bromnitrokampfer. — Das Acetylderivat $C_{10}H_{13}BrNO_3 \cdot C_2H_3O$ bildet längliche sechsseitige Tafeln.

LOWRY (Proc. Nr. **197**, 151; Soc. **73**, 986) beschäftigt sich mit den Nitrokampfern und π, α'-Bromnitrokampfern und ist der Meinung, daß von den Nitrokampfern folgende Pseudoform existiert: $C_8H_{14}\left<\begin{array}{l} C\left<\begin{array}{l}NOH\\ |\\ O\end{array}\right. \\ |\\ CO\end{array}\right.$. Das Anhydrid $C_{20}H_{28}N_2O_5$ soll mit einer von CAZENEUVE als Nitrokampfer beschriebenen Verbindung identisch sein und ein Anhydrid dieser Pseudoform darstellen. Eine derartige Pseudoform kann sich natürlich nur dann bilden, wenn noch ein H-Atom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, an dem die Nitrogruppe sich befindet, deshalb gibt es von den α, α'-Halogennitrokampfern keine Pseudoform, sondern nur von den π-Brom-α-Nitrokampfern. L. glaubt, daß die rhombische, bei 142° schmelzende Modifikation, deren spez. Dreh. sich von +189° bis −40° ändert, die Pseudoform ist, und daß die tetragonale Form vom Smp. 108°, deren Drehungsvermögen von −50° in −40° übergeht, der reine normale π, α'-Bromnitrokampfer sei, während die dritte Mod. vom Smp. 126° aus den beiden isodynamischen Formen zu bestehen scheint. Über die Mutarotation vgl. LOWRY (Soc. **75**, 223). Beide Modifikationen geben in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid die gleiche Färbung. Vgl. weiteres über die Konstitution unter Nitrokampfer.

β-Brom-α-nitrokampfer $C_8H_{13}Br\left<\begin{array}{l}CHNO_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$ entsteht nach ARMSTRONG und LOWRY (Proc. Nr. **242**) durch Reduktion von α, β-Dibrom-α-nitrokampfer; Smp. 112°, nach dem Wiedererstarren scharf bei 100°; zeigt Mutarotation.

α, β-Dibrom-α-nitrokampfer $C_8H_{13}Br\left<\begin{array}{l}CBrNO_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$ bildet sich nach KACHLER und SPITZER (M. **3**, 218; **4**, 566) bei längerem Kochen von α, β-Dibromkampfer mit rauchender Salpetersäure; Smp. 130°. Wird von Zinn und Eisessig zu Aminokampfer bzw. β-Bromnitrokampfer reduziert.

α, π-Dibrom-α-nitrokampfer



wird nach LAPWORTH und KIPPING (Soc. **69**, 308) durch Kochen von 40 g α, π-Dibromkampfer mit 300 g Salpetersäure, 90 ccm H_2O und etwas

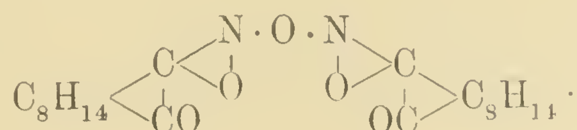
Essigsäure gewonnen usw.: Smp. 54°. Mit alkohol. Kali gekocht entsteht aus ihm π-Brom-α-nitrokampfer.

Nitrokampfer. Viele dieser Verbindungen sind als Derivate der Halogennitrokampfer erhalten worden.

α-Nitrokampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CHNO_2\\|\\CO\end{smallmatrix}$. Dieser Nitrokampfer entsteht durch Reduktion des α,α-Chlornitrokampfers bzw. der entsprechenden Bromverbindung. CAZENEUVE (Bl. II, **47**, 920; C. r. **103**, 275; **104**, 1522) reduziert α-Chlornitrokampfer; vgl. auch CAZENEUVE (Bl. III, **1**, 242; **2**, 706). C. reduziert Chlornitrokampfer in alkohol. Lösung mit Kupferzink usw.; Smp. 100—101°, Mol.-Verbrennungsw. 1307,5 Kal. (BERTHELOT und PETIT, A. ch. VI, **20**, 7), $[\alpha]_j = -7{,}5^0$ (3,33%ige alkohol. Lösung), $\alpha_j = -140^0$ (0,76%ige Chloroforml.) usw. (CAZENEUVE und PESCETTA, G. **25**, II, 418); die alkohol. Lösung des Natriumsalzes färbt sich mit Eisenchlorid blutrot, Salpeter-Schwefelsäure oxydiert zu Kampfersäure; der Kampfer reagiert sauer und liefert mit Phenylhydrazin das Kampferhydrazon $C_{16}H_{22}N_2$; $C_{10}H_{15}NO_3 \cdot HCl$ schmilzt bei 127—128° (CAZENEUVE, Bl. III, **1**, 243; C. r. **108**, 244); über die Salze des Nitrokampfers vgl. CAZENEUVE (Bl. II, **49**, 92). — Der von SCHIFF (B. **13**, 1403) erhaltene Nitrokampfer ist mit dem α-Nitrokampfer identisch; vgl. auch TARUGI (G. **24**, I, 529) und BERTHELOT und PETIT (A. ch. VI, **20**, 9). — Der α-Nitrokampfer entsteht nach FORSTER (Proc. Nr. 252) durch Reduktion aus α,α-Bromnitrokampfer mittels Phenylhydrazin. LOWRY (Soc. **73**, 991) findet: Smp. 102°, $[\alpha]_{D_{15}} = -104^0$ (Endwert in 5%iger Benzoll.); FORSTER: Smp. 103°, $[\alpha]_D = -123{,}8^0$ (in Benzol); PERKIN (Soc. **81**, 313, 317): $[\alpha]_D = +19{,}47^0$ in Äthylenchlorid ($p = 49{,}873$); vgl. daselbst opt. Brech. und magn. Rotat. Über die Mutarotation usw. vgl. LOWRY (Soc. **75**, 215). Durch Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung entsteht das Kampferhydroximsäureanhydrid usw. — Über die Einwirkung von Mg-Methyljodid auf Nitrokampfer vgl. FORSTER (Proc. **20**, 207); es entsteht dabei die Verbindung $C_{11}H_{19}O_3N$ vom Smp. 83°. — Erst die Untersuchungen von LOWRY (Soc. **73**, 986) haben gezeigt, daß vom α-Nitrokampfer nur eine einzige Form zu existieren scheint, und daß die verschiedenen, als isomere Nitrokampfer beschriebenen Verbindungen identisch sind (vgl. hierzu die neuere Arbeit von L. in Soc. **83** [1903], 953). Da die Lösungen des Nitrokampfers Mutarotation zeigen, so scheint dem Pseudonitrokampfer folgende Konstitution zuzukommen

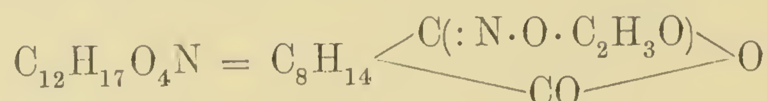


, da die Asymmetrie des C-Atoms nicht verschwindet; der freie Pseudonitrokampfer ist bisher nicht isoliert worden, aber die Verbindung $C_{20}H_{28}N_2O_5$ scheint das Anhydrid des Pseudonitrokampfers zu sein



Cazeneuve (Bl. III, 1, 558) erhält sie als Nebenprodukt bei der Reduktion des Chlornitrokampfers mit Alkohol und Kupferzink; sie zersetzt sich gegen 180°, $[\alpha]_D = +195°$ (0,81 %ige Benzoll.). Lowry (Soc. **73**, 986) findet Smp. 190°, $[\alpha]_D = +187°$ (in 5 %iger Benzoll.) usw. Perkin (Soc. **81**, 313): $[\alpha]_D = +132{,}84°$ in Äthylenchlorid ($p = 15{,}959$); daselbst vgl. auch magn. Rotat. usw. Durch Einwirkung von alkohol. Kali auf das Anhydrid des Pseudonitrokampfers entsteht Kampferchinon, durch Einwirkung von Salpetersäure Kampfersäure.

Kampferhydroximsäureanhydrid (Kampforyloxim, Kampfonitrophenol) $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{14}\langle{}^{C(:N\cdot OH)}_{CO}\rangle O$. Cazeneuve (Bl. III, 1, 417; C. r. **108**, 302) stellt diese Verbindung dar durch ½ stündiges Kochen von 1 Tl. α-Nitrokampfer mit 10 Tl. konz. Salzsäure; trimetrische Prismen (Morel, Bl. III, 1, 419), die wasserfrei bei 220° schmelzen, als Hydrat bei 70°, $[\alpha]_D = +10°$ (1,9 %ige absolut alkoh. Lösung); sie reagiert sauer und gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — Lowry (Soc. **73**, 999) erkennt den Körper als Kampferhydroximsäureanhydrid und stellt ihn dar durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Nitrokampfers bzw. aus Kampfersäureanhydrid und Hydroxylamin (vgl. Errera, G. **24**, II, 342); rhomb. Kristalle (La Valle, G. **24**, II, 342), Smp. 225—226° (E.), Smp. 223° (L.), $[\alpha]_D = +7{,}0°$ (5 %ige Chloroforml.). Perkin (Soc. **81**, 314, 318) findet: $[\alpha]_D = +14{,}09°$ in Äthylenchlorid ($n = 44{,}319$), vgl. daselbst opt. Dreh. und magn. Rotat. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° zerfällt es in Kampfersäure und Hydroxylamin. — Den Äthyläther $C_{10}H_{14}\cdot NO_3\cdot C_2H_5$ gewinnt Cazeneuve (Bl. III, 1, 469) durch dreistündiges Erhitzen des Kampfonitrophenols mit C_2H_5J; Smp. 54°. — Benzoylkampforyloxim $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{C(:N\cdot OC_7H_5O)}_{CO}\rangle O$ zeigt nach Cazeneuve Smp. 131°, nach Lowry (Soc. **73**, 999) Smp. 138°, $[\alpha]_{D_{15}} = +9{,}3°$ (5 %ige Chloroformlösung). — Acetylkampforyloxim



$$C_{12}H_{17}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{C(:N\cdot O\cdot C_2H_3O)}_{CO}\rangle O$$

Caz., Bl. III, 1, 468): Smp. 115°, $[\alpha]_D = +4{,}25°$; (Lowry, Soc. **73**, 999) aus Nitrokampfer oder aus Kampferhydroximsäureanhydrid durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Smp. 115°, $[\alpha]_D = +6{,}7°$ (5 %ige Chloroforml.). — Das Phosphat $(C_{10}H_{14}NO_2)_3PO_4$ ist amorph (Caz., Bl. III, 1, 469). — Das Phtalat $C_{28}H_{32}N_2O_8$ (Caz.) schmilzt bei 275°. — Über das Trikampfonitrophenol $(C_{10}H_{15}NO_3)_3 + 3H_2O$ vgl. Caz. (Bl. III, 1, 422, 444); es soll bei 74° schmelzen, wasserfrei bei 98°.

Aminokampfer $C_{10}H_{17}ON$. Im wesentlichen haben wir es mit zwei Verbindungen zu tun, die chemisch verschieden sind, und zwar mit dem α-Aminokampfer und mit dem Isoaminokampfer.

α-Aminokampfer $C_8H_{14}<\overset{CHNH_2}{\underset{CO}{|}}$. Schiff (B. 13, 1404) erhält diese Verbindung durch Behandlung einer Lösung von Nitrokampfer in Kalilauge mit Natriumamalgam, Kachler und Spitzer (M. 4, 567) stellen sie durch Behandlung vom Dibromnitrokampfer mit Zinn und Eisessig dar; sie ist wachsartig, siedet unzersetzt bei 246,4°, reduziert Fehlingsche Lösung, Silber- und Quecksilbersalzlösungen (Tiemann, B. 30, 322, gibt Smp. zu 110—115° an). Claisen u. Manasse (A. 274, 90) gewinnen den Aminokampfer durch Reduktion von Isonitrosokampfer mit Essigsäure und Zinkstaub usw. (vgl. Rupe, B. 28, 777): Sdp. 243—245°. Beim Hinzufügen einiger Tropfen verd. Schwefelsäure zu Lösungen von salzsaurem Aminokampfer und $NaNO_2$ entsteht

Diazokampfer $C_8H_{14}<\overset{C<\overset{N}{\underset{N}{\|}}}{\underset{CO}{|}}$, Smp. 75° (Angeli, G. 23, II, 35; 24, II, 318): er verbindet sich mit $KHSO_3$ zu dem in Schuppen kristallisierenden Körper $C_{10}H_{15}N_2SO_4K + 2H_2O$; beim Aufkochen mit HCl bildet sich Azokampfanon, dagegen beim Erhitzen mit konz. HCl Kampferchinon.

Azokampfanon (Hydrazinderivat des Kampferchinons, Bis-kampferchinonmonoketazin) $C_{20}H_{28}O_2N_2 = C_8H_{14}<\overset{C:N\cdot N:C}{\underset{CO \qquad OC}{|\qquad\quad |}}>C_8H_{14}$ schmilzt gegen 220° (Angeli, G. 24, II, 47, 319); es zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in H_4N_2 und Kampferchinon $C_{10}H_{14}O_2$. Das Phenylhydrazon des Azokampfanons $C_{20}H_{28}N_2(N_2H\cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei 216°. — Über Darstellung aus Kampferchinon und Hydrazinchlorhydrat in Eisessiglösung vgl. Oddo (G. 27, II, 117); Smp. 217—218°.

Das salzsaure Salz des Aminokampfers $C_{10}H_{17}N\cdot HCl$ schmilzt bei 223—225°. — Eine weitere Darstellung des α-Aminokampfers durch Reduktion des Azokampfanons mit Zinkstaub und Eisessig gibt Oddo (G. 27, II, 120) an. — Duden und Pritzkow (B. 32, 1539) reduzieren Isonitrosokampfer mit Zinkstaub und Natronlauge: Chlorhydrat Smp. 226—228°. Nach D. und P. (A. 307, 208) geht der α-Aminokampfer beim Stehen, schneller beim Erhitzen auf 100°, in Dihydrodikampfenpyrazin (Anhydrobisaminokampfer) $C_{20}H_{30}N_2$ über. Durch Reduktion mit Na in siedendem Alkohol entsteht α-Aminoborneol (Duden und Macintyre, B. 31, 1902), durch Reduktion mit Na und feuchtem Äther β-Aminoborneol (D. und M., A. 313, 59). Wird α-Aminokampfer mit Äthylenoxyd auf 100° erhitzt, so entsteht je nach der Menge des Oxyds Oxäthyl-aminokampfer oder Bis-oxäthyl-aminokampfer. Der α-Aminokampfer verbindet sich ferner mit Aldehyden und β-Ketonverbindungen und diese Kondensationsprodukte lassen sich in Kampfenpyrrolverbindungen umwandeln (Duden und Treff, A. 313, 25). — Über die physiologische Wirkung des α-Aminokampfers vgl. Lo Monaco und Oddo (R. A. L. V, 6, II, 147). Nach D. und P. schmilzt das Jod-

hydrat des α-Aminokampfers bei 252—253°, das saure Oxalat bei 194°, das Pikrat bei 191°.

π-Brom-α-aminokampfer $C_{10}H_{16}BrON = NH_2 \cdot C_{10}H_{14}BrO$; als α-Derivat beschreiben LAPWORTH und KIPPING (Soc. **69**, 316) ein Produkt, das sie bei der Behandlung einer Lösung von π-Brom-α-nitrokampfer in verdünnter Natronlauge mittels Natriumamalgam erhalten; Smp. 159°. Das Hydrochlorid schmilzt gegen 220°, das Platindoppelsalz ebenfalls bei 220°, das Oxalat bei 200—201°.

Über einen π-Brom-α-isoaminokampfer berichten ebenfalls L. und K. (Soc. **69**, 321); ihn erhalten sie bei der Behandlung von π-Brom-α-isonitrokampfer mit Zinkstaub und Essigsäure; sein salzsaures Salz schmilzt bei 238—239°, während sein Platindoppelsalz den Smp. 220 bis 230° zeigt.

Formylaminokampfer $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CHO$ entsteht nach CLAISEN und MANASSE (A. **274**, 93) beim Kochen von α-Aminokampfer mit Ameisensäure; Smp. 76—77°. MANASSE (B. **31**, 3260) gibt später den Smp. zu 87° an.

Acetylaminokampfer $C_{12}H_{19}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot C_2H_3O$; Smp. 108° (CL. und M.); MANASSE (B. **31**, 3260): Smp. 121—122°.

Aminokampferharnstoff $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$ entsteht nach RUPE (B. **28**, 778) beim Versetzen einer Lösung von 10 g Aminokampfercarbonat in 150 ccm HCl (2 %) mit 10 Tl. KCNO; Smp. 169°. Er liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl Kampferimidazolon $C_{11}H_{16}ON_2$ $= C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C \cdot NH \\ \| \\ C \cdot NH \end{matrix}\right\rangle CO$, das oberhalb 320° schmilzt.

Benzoylaminokampfer $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot C_7H_5O$, Smp. 140°. MANASSE (B. **31**, 3260) gibt den Smp. 141° an.

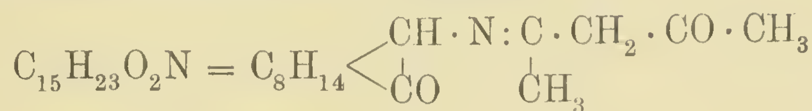
Monomethylaminokampfer $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CHNH \cdot CH_3 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$ stellen DUDEN und PRITZKOW (B. **32**, 1541; KNORR, D.R.P. 105498; C. **1900**, I, 737) aus α-Aminokampfer und Jodmethyl dar; im Kältegemisch erstarrendes Öl, $Sdp._{746} = 241°$; sein Chlorhydrat schmilzt bei 228°, das Jodhydrat bei 201—202°, das saure Oxalat bei 191°, das Pikrat bei 187°. — Nitrosamin des Monomethylaminokampfers $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH \cdot N \cdot NO \\ | \quad\;\; | \\ CO \quad CH_3 \end{matrix}\right.$ (D. und P., B. **32**, 1541) zeigt Smp. 78°.

Den Acetylmonomethylaminokampfer $C_{13}H_{21}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_3O$ gewinnen DUDEN u. PRITZKOW (B. **32**, 1541); der Harnstoff des Methylaminokampfers $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot CONH_2$ entsteht aus dem Chlorhydrat des Monomethylaminokampfers und CONK (D. und P.): Smp. 185°.

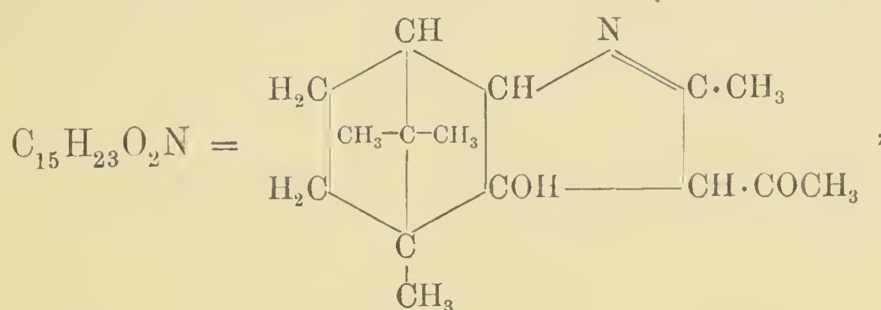
Den Anhydroacetessigesteraminokampfer $C_{16}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot C_{10}H_{15}O) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ stellen DUDEN und TREFF (A. **313**, 46) aus Aminokampfer und Acetessigester in Gegenwart von etwas Äther dar:

Smp. 58°. Natriumäthylat und siedender Alkohol führen ihn in 2-Methylkampfenpyrrolcarbonsäure-(3)-äthylester über.

Anhydroacetylacetonaminokampfer



entsteht nach DUDEN und TREFF (A. **313**, 32) aus Aminokampfer und Acetylaceton in Gegenwart von etwas Äther, wobei starke Wärmeentwicklung eintritt; wird durch Natriumäthylat umgewandelt in den isomeren aldolisierten Anhydroacetylacetonaminokampfer



(D. u. T., A. **313**, 33); dieser ist unl. in Wasser und geht bei 120° oder beim Kochen mit Alkohol in Methylacetylkampfenpyrrol über.

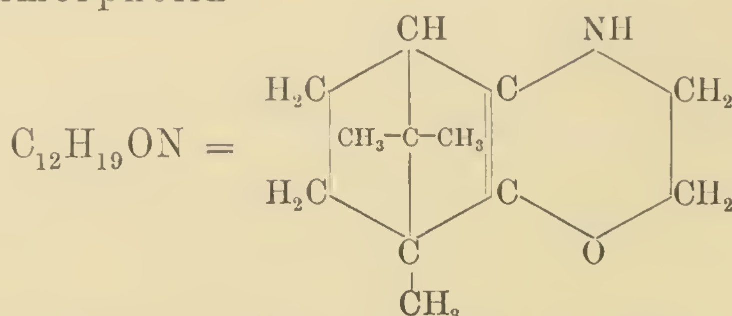
Anhydrobenzoylacetonaminokampfer $C_{20}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot C(:NC_{10}H_{15}O) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (D. und T., A. **313**, 56): Smp. 111°; liefert durch Behandlung mit Natriumäthylat 2-Methyl-3-benzoylkampfenpyrrol.

Dimethylaminokampfer $C_{12}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CHN(CH_3)_2\\|\\CO\end{smallmatrix}$ (D. u. PRITZKOW, B. **32**, 1542): Smp. 37°, Sdp.$_{745}$ = 242—243°; sein Chlorhydrat schmilzt bei 220—222°, das Jodhydrat bei 243°, das Pikrat bei 213°. — Trimethylammoniumkampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH\\|\\CO\end{smallmatrix}$ (D. und P., B. **32**, 1543); das Platinchloriddoppelsalz $(C_{13}H_{24}ClON)_2 \cdot PtCl_4$ zersetzt sich bei 228°.

Oxalkylbasen des Aminokampfers usw. und Morpholinbasen der Kampferreihe. Die Oxäthylbasen des Aminokampfers bzw. Methylaminokampfers (DUDEN, A. **307**, 181) entstehen leicht beim Erhitzen von Aminokampfer bzw. Alkylaminokampfer mit Äthylenoxyd; es sind kaum oder nur sehr schwer flüchtige, ölige Verbindungen. Nach zwei Methoden können sie in Morpholinbasen übergeführt werden, indem die Wasserabspaltung entweder durch mäßig konz. Mineralsäuren oder schon durch Destillation bewirkt wird.

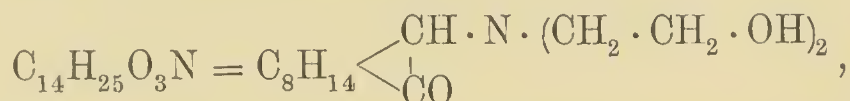
Der Oxäthylaminokampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH\\|\\CO\end{smallmatrix}$ ist nicht isoliert worden, sondern die erhaltene Rohbase (D., A. **307**, 193) wurde direkt der Destillation unterworfen. Es entsteht hierbei das

Anhydrid der Enolform des Oxäthylaminokampfers, das Kampfenmorpholin



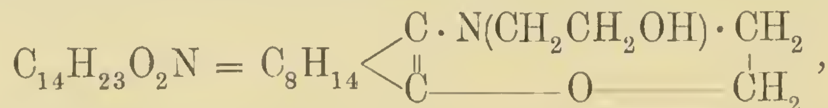
(vgl. auch KNORR, D. R. P. 105498; C. **1900**, I, 737); Öl, $Sdp._{751}$ = 241—243°. Es besitzt intensiven, eigentümlich süßlichen Geruch und reduziert FEHLINGsche Lösung nicht; charakteristisch ist sein Pikrat $C_{12}H_{19}NO \cdot C_6H_3O_7N_3$ vom Smp. 196—198°.

Der Bisoxäthylaminokampfer



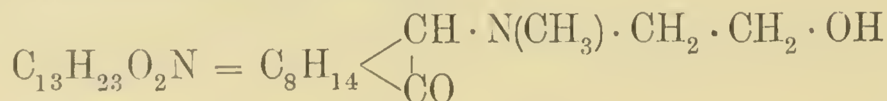
nach DUDEN (A. **307**, 191) aus 1 Mol. Aminokampfer und 2 Mol. Äthylenoxyd und wenig Äther bei 100—110° darstellbar, reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen kräftig; das Jodmethylat ist ölig; besonders charakteristisch für ihn ist das Pikrat $C_{14}H_{25}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$ vom Smp. 139—140°. — Durch Erhitzen entsteht aus ihm das

Anhydrid der Enolform, das Oxäthylkampfenmorpholin



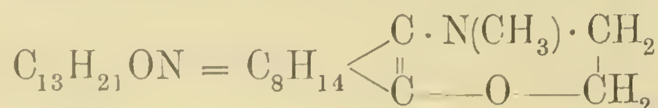
als schwach gelblich gefärbtes, in der Kälte nicht erstarrendes Öl vom $Sdp._{70}$ = 205—210°, bei 240 mm gegen 240°, reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen nicht. Sein Pikrat $C_{14}H_{23}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ schmilzt bei 127°, während das Jodhydrat den Smp. 169—170° zeigt.

Methyloxäthylaminokampfer

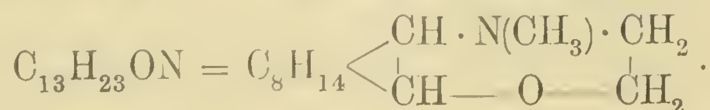


(D., A. **307**, 195) entsteht glatt beim Erhitzen von reinem Monomethylaminokampfer mit 1 Mol. Äthylenoxyd im Einschlußrohr auf 100° und ist mit Wasserdampf sehr langsam flüchtig.

Das Anhydrid der Enolform, das Methylkampfenmorpholin



(D., A. **307**, 195), konstant siedend unter 753 mm Druck bei 240—241°, reduziert FEHLINGsche Lösung nicht; sein Pikrat $C_{13}H_{21}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ schmilzt bei 208°, das Chloroplatinat bei 204—205°, das Jodmethylat bei 194°. — Das Methylkampfanmorpholin



(D., A. **307**, 197) wird aus Methylkampfenmorpholin durch Reduktion mittels Na und Alkohol erhalten: Smp. 101°, Sdp. 252—254°; das Hydrochlorid bildet lange Nadeln, das Jodhydrat zersetzt sich oberhalb 250°, das Pikrat schmilzt bei 195°, das Jodmethylat zersetzt sich bei 250°, die hieraus gebildete Ammoniumbase gibt ein Chloroplatinat, das sich in der Kapillare bei 127° zu einer Flüssigkeit zersetzt. —

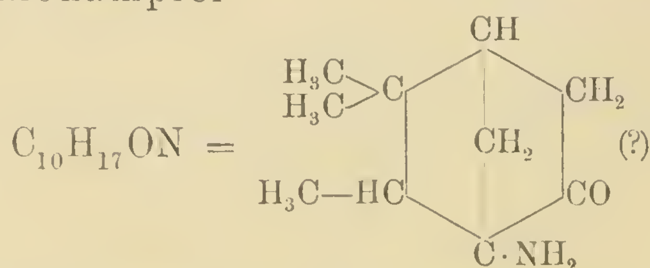
Kampforyl-ψ-carbamid $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH & \text{———} & NH \\ | & & | \\ C(OH) & \cdot NH \cdot & CO\end{matrix}$ gewinnen FORSTER und FIERZ (Proc. **21**, 21; Soc. **87**, 110), indem sie α-Aminokampfer in 15%iger Salzsäure lösen, mit einer 67%igen wäßrigen Lösung von Kaliumcyanat vermischen und das ausgeschiedene Öl mit 20%iger Natronlauge behandeln: Smp. 184°, $[\alpha]_D = -13,5°$. Es geht bei Einwirkung von konz. H_2SO_4 in Kampferimidazolon über und reagiert mit Hydroxylamin, indem sich das Carbamid des α-Aminokampferoxims bildet. Das RUPEsche Kampforylcarbamid $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\text{——}NH \\ | \\ CO \quad NH_2\end{matrix}>CO$ bildet sich beim Auflösen von α-Aminokampfercarbonat in 2%iger HCl und Behandeln der Lösung mit Kaliumcyanat: Smp. 169°, $[\alpha]_D = +7,1°$. — Kampforyl-nitroso-ψ-carbamid $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N(NO) \\ | \\ C(OH)\text{—}NH\end{matrix}>CO$ wird erhalten aus Kampforyl-ψ-carbamid durch Einwirkung von HNO_2 unter Kühlung: Smp. 142° (frisch bereitet), $[\alpha]_D = +169,3°$ (Chloroform). Aus dem Nitrosoderivat entsteht durch Einwirkung von heißem Wasser, ebenso aus dem RUPEschen Kampforylcarbamid bei Einwirkung von HNO_2, Kampforylcarbimid: Smp. 77°, $[\alpha]_D = -124,5°$. Das Kampforylcarbimid bildet mit Piperidin das s-Kampforylpiperidylcarbamid $CO<\begin{matrix}N\cdot C_5H_{10} \\ NH\cdot C_{10}H_{15}O\end{matrix}$ vom Smp. 181°, $[\alpha]_D = 40,1°$; mit Bornylamin entsteht das s-Kampforylbornylcarbamid vom Smp. 305°, $[\alpha]_D = 28,6°$. Durch Erhitzen mit H_2O geht das Kampforylcarbimid in s-Dikampforylcarbamid, Smp. 261°, $[\alpha]_D = 28,2°$, über.[1] Das Kampforylmethylurethan $C_{10}H_{15}O\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ schmilzt bei 108°, $[\alpha]_D = 43,5°$, das Kampforyläthylurethan $C_{10}H_{15}O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bei 88°, $[\alpha]_D = 38,3°$. Über Derivate des Kampforyl-ψ-carbamids vgl. auch FORSTER und GROSSMANN (Soc. **89** [1906], 402).

Das Kampforylmethyl-ψ-carbamid $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N(CH_3) \\ | \\ C(OH)\quad NH\end{matrix}>CO$ entsteht aus dem Chlorhydrat des Methylaminokampfers durch Einwirkung von Kaliumcyanat usw.: Smp. 200°, $[\alpha]_D = +6,9°$. Das Kampforylmethylcarbamid von DUDEN und PRITZKOW (B. **32**, 1542) schmilzt bei 189° und zeigt $[\alpha]_D = -20°$ (Chlorof.); wird durch Schütteln mit 10%iger Natriumhydroxydlösung in das Pseudoderivat verwandelt. —

Als o-Aminokampfer wird eine Verbindung bezeichnet, die CAZENEUVE (Bl. III, **2**, 715) in geringer Menge erhalten hat, als er 5 g o-Chlorkampfer mit 20 g gesättigtem wäßrigen Ammoniak 24 Stunden hin-

durch auf 180° erhitzte; es soll gegen 180° schmelzen, sich mit HCl verbinden und von Acetylchlorid nicht angegriffen werden. —

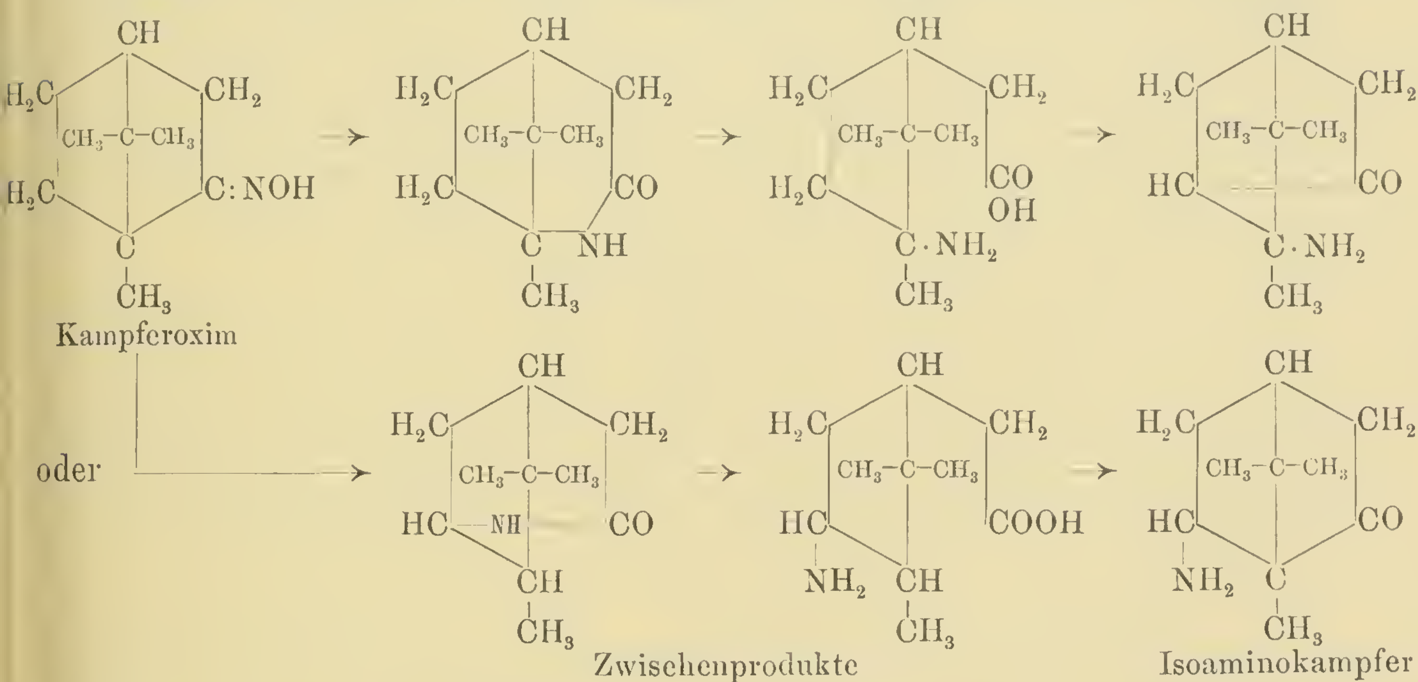
Isoaminokampfer



Tiemann (B. **28**, 1082 und 2168) erhält diesen Aminokampfer beim Behandeln von α- oder β-Kampfolensäurenitril mit konz. H_2SO_4 oder HJ, auch bei der Einwirkung dieser Reagentien auf α- oder β-Kampfolensäureamid, so daß er als Endprodukt der unter diesen Umständen erfolgenden Umsetzungen der genannten vier Verbindungen entsteht: Smp. 86°, Sdp. 254—256°, $Sdp._{65}$ = 152°, er erstarrt beim Abkühlen nach dem Sieden zu Kristallen, welche schon bei 39° wieder schmelzen und optisch inaktiv sind. T. (B. **30**, 321) erhielt ferner diesen Aminokampfer, als er Kampferoxim mit konz. Schwefelsäure behandelte; auch durch Jodwasserstoffsäure läßt sich das Kampferoxim in diese Base, $Sdp._{10}$ = 120°, umlagern. Die Base ist primär, da sich in ihr zwei Wasserstoffatome leicht durch Methyl ersetzen lassen und die so gebildete dimethylierte Base addiert Jodmethyl unter Bildung eines Trimethylammoniumjodids; ihrem refraktometrischen Verhalten nach ist die Base gesättigt. Ihr salzsaures Salz geht leicht in das Amid einer Kampfolensäure über, und zwar in das der β-Säure, ebenso auch in das Lakton der Oxydihydrokampfolensäure. Der Isoaminokampfer ist dem Aminokampfer sehr ähnlich; er wirkt im Gegensatz zum Aminokampfer auf Fehlingsche Lösung usw. nicht reduzierend, dagegen tritt beim Behandeln mit Chloroform und alkohol. Ameisensäure bei beiden Basen Carbylamingeruch auf. Während der Aminokampfer bei 243—245° siedet, liegt der Sdp. des Isoaminokampfers bei ca. 254°, wobei er sich in das Dihydrokampfolenimid umlagert, das bei 108° schmilzt und bei 266° siedet. Bei der Einwirkung von Benzoyl- und Acetylchlorid entstehen Benzoyl- und Acetylderivate des Isoaminokampfers. Mit Benzaldehyd reagiert der Isoaminokampfer unter Wasserabspaltung und anscheinend Bildung eines Benzylidenderivates $C_{10}H_{15}ON:CHC_6H_5$ vom Smp. 98°, das Benzoylderivat schmilzt bei 128°; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß diese Verbindungen einem Umlagerungsprodukt angehören. Volumgewicht des Isoaminokampfers d_{20} = 0,99855, n_D = 1,48128, M. R. = 47,62. ber. für $C_{10}H_{17}ON$ = 47,66; optisch inaktiv, besitzt nur schwach toxische Wirkungen; sein Oxalat schmilzt bei 145°, das Hydrochlorid bei 89°, das Platindoppelsalz bildet hellgelbe, das Golddoppelsalz rotgelbe Kristalle. — Der Dimethylisoaminokampfer $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3)_2$ bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Isoaminokampfer (T., B. **30**, 323): Sdp. 268—274° unter teilweiser Zersetzung; er erstarrt in der Kälte zu Nadeln und liefert beim Erhitzen mit Wasser Dimethylamin und Dihydrokampfolenlakton. Hydroxylaminderivat des Iso-

aminokampfers $C_{10}H_{17}O_2N$ (TIEMANN, B. **30**, 329) bildet sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isoaminokampferchlorhydrat: Smp. 165°; außerdem entsteht dabei eine isomere Verbindung vom Smp. 111°.

Zur Konstitution des Isoaminokampfers ist zu bemerken, daß wir nicht unter allen Umständen im Kampfertypus, wie TIEMANN annimmt, zu sein brauchen, sondern wir können z. B. ev. annehmen, daß wir bei der Bildung aus dem Kampferoxim, analog allen anderen Ketoximen, zunächst eine BECKMANNsche Umlagerung haben, wobei ein Ketoimid entsteht, welches alsdann unter Wasseranlagerung und erneutem Ringschluß wiederum eine bicyklische Base bildet, so daß folgende beide Möglichkeiten vorliegen:



Im ersten Falle befinden wir uns im Kampfentypus, im zweiten dagegen im Kampfertypus; da sich der Isoaminokampfer auch aus den Kampfolensäuren bildet, so werden wir bei Besprechung dieser Säuren auch auf den Isoaminokampfer und seine Konstitution zurückkommen. — Obige Formeln sollen nur eine von den vielen Umlagerungsmöglichkeiten bringen und zum Verständnis der Reaktionen dienen; so kann im Isoaminokampfer z. B. auch ein β-Kampfolensäurederivat vorliegen. —

Cyankampfer und seine Derivate. Ebenso wie wir α-Halogen-, α-Nitro- und α-Aminokampfer kennen, ist auch der α-Cyankampfer bekannt.

α-Cyankampfer $C_{10}H_{15}OCN = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CHCN\\ |\\ CO\end{array}\right.$; er stellt das Nitril der α-Kampfercarbonsäure dar. HALLER (Diss. Nancy, **1879**; vgl. ferner C. r. **86**, 843; **87** [1878], 843; **93**, 72; **102** [1886], 1477; **109** [1889], 68, 112; B. **12**, 374) erhält den Cyankampfer durch Einleiten von trocknem Cyangas in frisch bereiteten Natriumkampfer (vgl. Jodkampfer). Auch durch Erwärmen von Oxymethylenkampfer mit Natronlauge und Hydroxylamin kann nach BISHOP, CLAISEN und SINCLAIR (A. **281**, 351) der Cyankampfer erhalten werden: Smp. 127—128°, Sdp. bei 250° unter Zersetzung, Mol.-Verbrennungswärme = 1496,3 Kal. (BERTHELOT und PETIT, A. ch. VI,

20, 12), $[\alpha]_D = +44^0 41'$. Durch Einwirkung von Brom entsteht aus ihm Bromcyankampfer, beim Kochen mit Kali Ammoniak und Oxykampfocarbonsäure; Oxydationsmittel führen die Cyankampfer in Kampfer- und Blausäure über; beim Erhitzen mit konz. HCl auf 100° erhält man aus Cyankampfer Kampfer, Chlorammonium und CO_2. Bei Gegenwart von Natrium verbindet sich der Cyankampfer mit 1 Mol. Alkohol oder Phenol zu Estern der Cyankampfolsäure (HALLER, J. **1886**, 541). Nach LAPWORTH (Soc. **77**, 1058) ist der Cyankampfer dimorph.

Das Wasserstoffatom, welches sich neben der Keto- und Cyangruppe befindet, ist leicht substituierbar; so bilden sich mit Natron- und Kalilauge beständige Na- und K-Verbindungen; ferner kann das Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt werden, welches seinerseits leicht gegen Alkyl ausgetauscht wird, alsdann können diese Alkylkampfercyanide verseift werden zu Carbonsäuren, die ihrerseits leicht CO_2 abspalten und Alkylkampfer bilden (MINGUIN, C. r. **112** [1891], 1369 und HALLER, C. r. **113** [1891], 55; **115** [1892], 97; **136** [1903], 788).

Chlorcyankampfer $C_8H_{14}<{}^{CClCN}_{CO}$ (CClCN and CO joined by a bond) bildet sich nach LAPWORTH (Soc. **77**, 1059), wenn man Cyankampfer, in Natronlauge gelöst, mit Hypochlorit behandelt; Smp. 98—100°. Er ist dimorph und gibt mit alkoh. Kalilauge Homokampfersäure, mit wäßriger Kalilauge Homokampferamidsäure.

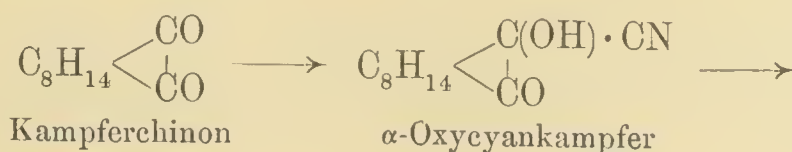
Bromcyankampfer $C_8H_{14}<{}^{CBrCN}_{CO}$ wird nach HALLER (Diss. Nancy **1879**) durch Versetzen einer Lösung von Cyankampfer in CS_2 mit 1 Mol. Brom erhalten: Smp. 75°. Nach LAPWORTH (Soc. **77**, 1060) ist er aus Cyankampfer, gelöst in Natronlauge, und Hypobromit zu erhalten; er ist ebenfalls dimorph.

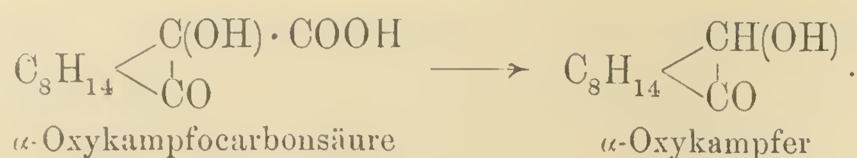
Alkylierte Cyankampfer. HALLER (C. **1886**, I, 674) fand, daß sich der Cyankampfer mit Kalium oder Natrium verbindet, wenn man ihn mit kaustischen Alkalien behandelt. Diese Metallderivate setzen sich leicht mit Alkyljodiden oder Säurechloriden um, wobei man Alkylderivate von der Formel $C_8H_{14}<{}^{CRCN}_{CO}$ erhält. HALLER berichtet (C. r. **113**, 55; C. **1891**, II, 350) über so dargestellten Cyanmethylkampfer $C_8H_{14}<{}^{C(CH_3)CN}_{CO}$: farbloses Öl, $Sdp._{36} = 170—180^0$, selbst bei -20^0 nicht fest werdend, $[\alpha]_D = +107{,}69^0$; Cyanmethylkampfer und seine Homologen zersetzen sich unter dem Einfluß von Salzsäure in CH_3Cl usw. und Cyankampfer; deshalb schlug HALLER (C. r. **115**, 98) folgende Formel $C_8H_{14}<{}^{C\cdot CN}_{CO\cdot R}$ ($R = CH_3$, C_2H_5 usw.) für sie vor. Später gelang es dann HALLER und MINGUIN (C. r. **118**, 690) aus dem flüssigen Cyanmethylkampfer zwei Isomere zu isolieren, und zwar β-Cyanmethylkampfer $C_8H_{14}<{}^{CCN}_{CO\cdot CH_3}$, Smp. 63°,

$[\alpha]_D = +150{,}8^0$ (zerfällt mit Salzsäure in CH_3Cl und Cyankampfer) und α-Cyanmethylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CN\\ CO\end{matrix}$, ölig, aus dem sich bei 38—40° schmelzende Kristalle abscheiden; $[\alpha]_D = +90{,}1^0$; Salzsäure reagiert mit diesem Körper in der Kälte nicht, mit alkohol. Kalilauge tritt Verseifung zu Methylhydroxykampfocarbonsäure ein. Cyanäthylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_5)CN\\ CO\end{matrix}$, $Sdp._{21} = 163—165^0$, $[\alpha]_D = +120{,}71^0$; Cyanpropylkampfer: Smp. 46°, $Sdp._{20} = 140—150^0$, $[\alpha]_D = +126{,}16^0$; Cyanbenzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_7H_7)CN\\ CO\end{matrix}$: Smp. 58—59°, $[\alpha]_D = +93{,}62^0$; Cyan-o-nitrobenzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_7H_6NO_2)CN\\ CO\end{matrix}$: Smp. 104—105°, $[\alpha]_D = +68{,}37^0$; Cyanbenzoylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(COC_6H_5)CN\\ CO\end{matrix}$: Smp. 105°; Cyan-o-toluylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(COC_6H_4\cdot CH_3)CN\\ CO\end{matrix}$: harte voluminöse Kristalle.

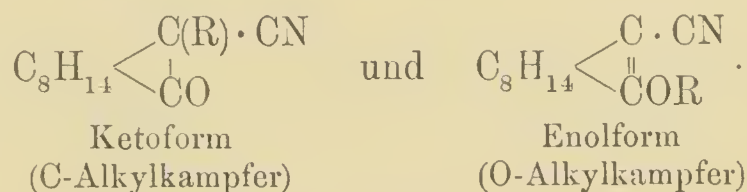
Durch Verseifen des Cyankampfers entsteht nach Haller (C. r. **102** [1886], 1477) und Minguin (C. r. **112** [1891], 1369) die Kampfocarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ CO\end{matrix}$: Smp. 127—128°; da jedoch diese Säure hauptsächlich aus dem Natriumkampfer durch Einwirkung von CO_2 usw. gewonnen wird, so sollen sowohl sie, als auch ihre Derivate unter Natriumkampfer beschrieben werden. Hier sei nur folgendes erwähnt. Haller (B. **22**, Ref. 576) erhielt beim Erhitzen von 4,5 g Cyankampfer mit 20 ccm Holzgeist und 0,1 g Na auf 100° die Verbindung $C_{12}H_{19}O_2N = CN\cdot CH_2\cdot C_8H_{14}\cdot CO_2\cdot CH_3$(?), Smp. 76—77°; ebenso das Äthylderivat $C_{13}H_{12}O_2N$, Smp. 57—58°, $[\alpha]_D = 57{,}7^0$, aus dem beim Behandeln mit HCl oder Kalilauge sich Oxykampfocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ bildet; schließlich das Propylderivat $C_{14}H_{23}NO_2$, das flüssig ist. — Über Überführung von α-Cyankampfer in Acylkampfer s. Forster und Judd (Soc. **87** [1905], 368).

Kampferchinon lagert bei -10^0 ein Molekül Cyanwasserstoffsäure an, indem sich der α-Oyxcyankampfer bildet; wahrscheinlich resultieren hierbei verschiedene isomere Verbindungen, aber es kann aus ihnen eine einheitliche Verbindung vom Smp. 197—198° abgetrennt werden, welche beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure α-Oxykampfocarbonsäure, Smp. 207—208°, liefert; außerdem wird hierbei die Bildung von α-Oxykampfer beobachtet (Lapworth und Chapman, Soc. **79** [1901], 377); wir haben folgende Übergänge:





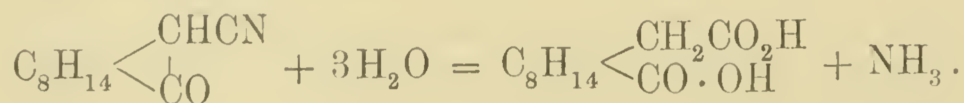
Haller (C. r. **136**, 788; C. **1903**, I, 1085) berichtet weiterhin über die Alkyl- und Acylcyankampfer und die Alkylkampfocarbonsäuren, sowie über den Einfluß der doppelten Bindung des den asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Kerns auf das Drehungsvermögen des Moleküls. Er findet, daß bei den oben erwähnten Alkylcyankampfern sowohl, als auch bei den Acylcyankampfern, aber auch bei den Alkylkampfocarbonsäuren zwei Formen entstehen, besonders aber bei den Cyankampfern, und zwar folgende beiden Formen:



Die Enolform entsteht in überwiegender Menge; zur Darstellung dieser Verbindungen versetzt man das Gemisch von Cyankampfer und Jodmethyl allmählich mit der theoretischen Menge von Natriummethylat gelöst in Holzgeist. Zur Trennung der beiden Formen wird die fraktionierte Destillation im Vakuum angewandt, wobei die Enolform zuerst übergeht; die geringen Mengen der noch zurückbleibenden Enolverbindung werden durch konz. HCl entfernt, wobei glatte Spaltung in Cyankampfer und Chloralkyl eintritt. Haller findet nunmehr: C-Allylcyankampfer, $Sdp._{10} = 155—165^0$, wird durch HCl bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen; O-Allylcyankampfer, $Sdp._{10} = 140—150^0$, wird durch HCl in Allylchlorid und Cyankampfer gespalten. Daß das Drehungsvermögen der Enolverbindungen infolge der Doppelbindung höher ist, als das der isomeren, zeigt sich bei folgendem Vergleich: $[\alpha]_D$ von C-Methylcyankampfer $= + 90^0$; O-Methylcyankampfer $= + 107^0$, O-Äthylcyankampfer $= + 120^0$, O-Propylcyankampfer $= + 126^0$, C-Allylcyankampfer $= + 49^0$, O-Allylcyankampfer $= + 124^0$. — Über die entsprechenden Alkylkampfocarbonsäureester vgl. unter Natriumkampfer.

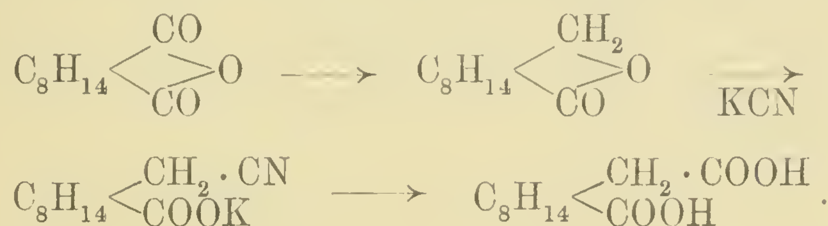
Die Cyankampfoessig-, *α*-propion- und *α*-isobuttersäure und deren Ester siehe unter Haller und Couréménos (C. r. **140**, 1430; **141**, 13).

Beim Kochen mit starkem Alkali geht Cyankampfer in Homokampfersäure über (Haller, Diss. Nancy **1879**):

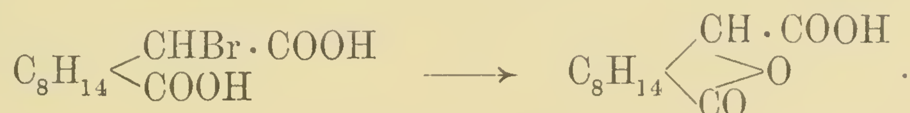


Der Äthylester der Homokampfersäure wurde von Haller und Minguin (C. r. **110** [1890], 410) durch Erhitzen von Kampfocarbonsäureester mit Natriumäthylat auf 150—200⁰ gewonnen. Die Homokampfersäure läßt sich zu einer partiellen Synthese des Kampfers benutzen; zu diesem

Zwecke ging Haller (C. r. **122** [1896], 446) von der Kampfersäure aus und erhielt aus dem Kampfersäureanhydrid durch Reduktion das Kampfolid, das er mit KCN stark erhitzte, wobei sich das Nitril der Homokampfersäure bildete, das beim Verseifen in Homokampfersäure überging:



Der Smp. der Homokampfersäure liegt bei 234°. Unterwirft man nun nach Haller (C. r. **122** [1896], 446) oder nach Bredt und v. Rosenberg (A. **289** [1896], 1) das Blei- oder Calciumsalz der Homokampfersäure der trocknen Destillation, so bildet sich Kampfer. Die Darstellung eines isomeren β-Kampfers aus β-Kampfolid ist bisher aber nicht geglückt. Nach Lapworth (Soc. **77**, 1063) geht das Dichlorid der Homokampfersäure mit Brom in die α-Bromhomokampfersäure $C_9H_{15}Br(CO_2H)_2$, Smp. 181—182°, über, deren Natriumsalz beim Erwärmen eine Laktonsäure liefert:



Oxykampfer. Mit dem Namen Oxykampfer sind verschiedene Produkte von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_2$ belegt worden, von denen es jedoch zweifelhaft ist, ob sie alle noch die Struktur des Kampfermoleküls enthalten und nur durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl entstanden sind. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß verschiedene Oxykampfer existieren können; so wiederum α-, β- und π-Oxykampfer, je nachdem Hydroxyl für Wasserstoff in die dem CO benachbart stehende Methylengruppe (α-Stellung) oder sonst im Kern mit Ausnahme der beiden an C gebundenen Methylgruppen (β-Stellung) oder schließlich in die beiden letzteren Methylgruppen (π-Stellung) eingetreten ist. Nur von dem α-Oxykampfer kennen wir die Konstitution; von den übrigen als Oxykampfer bezeichneten Verbindungen besitzen einige wahrscheinlich gar nicht mehr die Kampferkonstitution.

Als Oxykampfer $C_{10}H_{16}O_2$ beschreibt Schiff (B. **13**, 1404) eine Verbindung, die er beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wäßrige Lösung von β-Aminokampfer neben viel Kampfersäure erhalten hat: Smp. 154—155°.

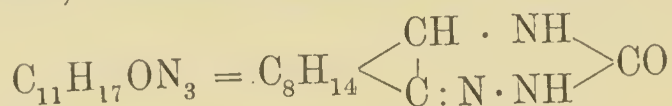
Kachler und Spitzer (A. **200**, 358) oxydieren Kampfen mit Chromsäuregemisch: Smp. 59—61°; ev. liegt hier Kampfenilansäure vor. Ferner beschreiben sie (M. **4**, 463) einen Oxykampfer aus β-Dibromkampfer; ev. ist dieser identisch mit Kampfolensäure.

Schrötter (M. **2**, 226) oxydiert Bornylacetat in Eisessiglösung mit CrO_3: Smp. 248—249°; diese Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, die er Oxyisokampfer

nennt, wird von Salpetersäure zu Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$ oxydiert; das Acetat des Oxyisokampfers $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O \cdot C_2H_3O_2$ schmilzt bei 69° und siedet bei 273,5°.

Schmiedeberg und Meyer (Z. für physiol. Chem. **3** [1879], 422) beschreiben das Kampferol $C_{10}H_{16}O_2$, das sich als Kampfoglucuronsäure im Harn von Tieren findet, die mit Kampfer gefüttert sind: Smp. 197 bis 198°, es sublimiert schon vor dem Schmelzen und liefert bei der Oxydation Kampfersäure.

α-Oxykampfer $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix} C\langle^{H}_{OH} \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$. Theoretisch sind bei o-Substitution des Kampfers zwei *α*-Oxykampfer möglich, die wir als *α*- und als *α'*-Oxykampfer unterscheiden; je nach der Stellung des Hydroxyls, dem dimethylierten Brückenkohlenstoffatom gegenüber, müssen diese beiden Oxykampfer derivieren. Manasse (B. **30**, 659; D. R. P. 91718, Frdl. IV, 1310) gewinnt *α*-Oxykampfer durch Reduktion von Kampferchinon, das in Äther gelöst ist, mit Zinkstaub bei Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure: Smp. 203—205°, $[\alpha]_D = + 9{,}5°$; er reagiert sauer. Über die ausführliche Mitteilung der physiol. Untersuchungen von Heinz vgl. B. **30**, 665, nach denen die hervorstechendste Erscheinung der Oxykampferwirkung die Herabsetzung der Erregbarkeit des Athemzentrums ist. — Das Semicarbazon des *α*-Oxykampfers $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix} CHOH \\ | \\ C : NNHCONH_2 \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 182—183°, außerdem scheint das Anhydrid



$$C_{11}H_{17}ON_3 = C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix} CH \cdot NH \\ | \\ C : N \cdot NH \end{smallmatrix}\rangle CO$$

vom Smp. 208—209° zu entstehen; das Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}ON_2 = C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix} CHOH \\ | \\ C : N \cdot NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 137,5°; das Oxim des Oxykampfers (Isonitrosoborneol) $C_{10}H_{17}O_2N + \frac{1}{2} H_2O = C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix} CHOH \\ | \\ C : NOH \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 86—87°, wasserfrei bei 121—122°; der Benzoyloxykampfer konnte nur als Sirup erhalten werden; das Phenylsulfon des Oxykampfers $C_{16}H_{20}O_4S = C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix} CH \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$ wird dargestellt nach der Schotten-Baumannschen Methode mittels Benzolsulfochlorid; es schmilzt bei 95—96°, vgl. jedoch B. **35**, 3811, wo noch ein zweites, leichter lösliches Derivat vom Smp. 79—80° angegeben wird.

Lapworth und Chapman (Soc. **79**, 379) gewinnen den *α*-Oxykampfer durch Erhitzen von *α*-Oxykampfocarbonsäure; vgl. daselbst auch über die Konstitution des *α*-Oxykampfers.

In einer weiteren Arbeit (B. **35** [1902], 3811) wird von Manasse über die Reduktion von fein verteiltem Kampferchinon usw. mittels Zinkstaub berichtet; Ausbeute an *α*-Oxykampfer 90—95%; das fein verteilte Kampfer-

chinon wird erhalten durch Zusatz von warmem Wasser (70°) zu einer siedenden Lösung von Kampferchinon in Eisessig; die Salzbildung erfolgt, wenn man z. B. Oxykampfer mit 50%iger Natronlauge übergießt und mit Äther durchschüttelt, wobei glänzende Blättchen des Natriumsalzes zurückbleiben. Die Ätherifizierung des Oxykampfers tritt leicht in der Kälte durch alkohol. Salzsäure ein. Der Methoxykampfer $C_{11}H_{18}O_2$ schmilzt bei 149—150°, der Äthoxykamfer $C_{12}H_{20}O_2$ bei 85—86°; bei ihrer Darstellung entstehen Nebenprodukte, so beim Äthyläther ein solches vom $Sdp._{719}$ = 232—234° und der Zus. = $C_{12}H_{10}O_2$. Beim Verseifen der festen Alkyläther mit der zehnfachen Menge HCl entsteht der isomere

α'-Oxykampfer $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix} C<\begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix} \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$, Smp. 212—213°; dieser geht durch Oxydation ebenfalls in Kampferchinon über, liefert ferner dieselben Äther; sein Oxim schmilzt bei 83—84°, sein Phenylhydrazon bei 111—113°, das Semicarbazon bei 202—204°, das Benzolsulfonat bei 111—113°. — α-Oxykampfer besitzt: $[\alpha]_D = +12{,}8°$ und liefert durch Reduktion mittels Natriumamalgam einen Kampfer mit $[\alpha]_D = +11{,}45°$; der α'-Oxykampfer zeigt $[\alpha]_D = +12{,}3°$ und gibt einen Kampfer mit $[\alpha]_D = +1{,}3°$; danach soll der α-Oxykampfer von vornherein aus einem partiell inaktivierten Gemisch bestehen. —

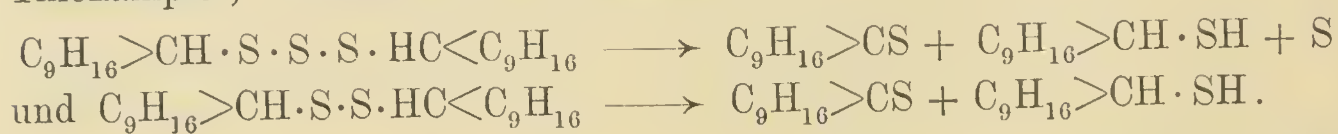
Das Kampferglykol $C_{10}H_{18}O_2$ (1, 2-Kampfandiol) = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix} CHOH \\ | \\ CHOH \end{smallmatrix}$ wird gewonnen durch Reduktion von Oxykampfer mit Na und Alkohol: Smp. 230—231°, $[\alpha]_D = +12{,}3°$ (1,9942 g Glykol in 20 ccm Alk.); durch Oxydation mit Chromsäure entsteht daraus Kampferchinon, mit $KMnO_4$ Kampfersäure. Das Glykol verhält sich physiologisch wie Oxykampfer; sein Phenylurethan $C_{24}H_{28}O_4N_2$ schmilzt bei 161—163°. Beim Erhitzen des Glykols mit verd. H_2SO_4 entsteht $C_{10}H_{16}O$: $Sdp._{724,6}$ = 206—211°, liefert Bisulfitverbindungen, riecht pfefferminzartig, gibt Violettfärbung mit fuchsinschwefliger Säure; ist wahrscheinlich nicht einheitlich, denn es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Kampfersäure und scheint demnach Kampfer zu enthalten. Mit Salzsäure entsteht aus ihm ein Chlorhydrin $C_{10}H_{17}OHCl$ vom Smp. 110—113°.

Einwirkung der zweiwertigen Metalloide und ihrer Derivate.

Thioderivate des Kampfers. SCHLEBUSCH (B. **3** [1870], 592) suchte zuerst den

Thiokampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CS \end{smallmatrix}$ darzustellen und glaubte diese Verbindung in einem Produkt vor sich zu haben, das er durch Erhitzen von Kampfer mit alkohol. Schwefelammonlösung im Einschmelzrohr neben anderen Produkten gewonnen hatte. Der Körper ließ sich gegen 220° teilweise unverändert destillieren. Aber erst die Untersuchungen von WUYTS (B. **36**,

[1903], 863) führten zur Darstellung des Thiokampfers. Durch Verwendung von festem Schwefelammonium konnte W. den Kampfer beim Erhitzen auf 150° quantitativ umwandeln in ein Gemenge des Di- und Trisulfids des Kampfers $C_9H_{16}{>}CH{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}HC{<}C_9H_{16}$ und $C_9H_{16}{>}CH{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}HC{<}C_9H_{16}$. Letzteres Sulfid zersetzt sich beim Destillieren in Thiokampfer, Thioborneol und Schwefel:



$$C_9H_{16}{>}CH\cdot S\cdot S\cdot S\cdot HC{<}C_9H_{16} \longrightarrow C_9H_{16}{>}CS + C_9H_{16}{>}CH\cdot SH + S$$
$$\text{und } C_9H_{16}{>}CH\cdot S\cdot S\cdot HC{<}C_9H_{16} \longrightarrow C_9H_{16}{>}CS + C_9H_{16}{>}CH\cdot SH.$$

Thiokampfer und Thioborneol werden durch Bleiacetat getrennt, wodurch nur das Thioborneol gefällt wird.

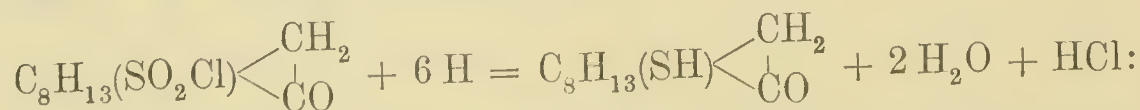
Das Di- und Trisulfid lassen sich nicht trennen; das Rohsulfid scheidet sich aus Alkohol in Form weißer federartiger Kristalle ab. Eine 10%ige Lösung in Essigester eines zweimal umkristallisierten Präparates vom Smp. 128—134° zeigte $[\alpha]_{D_{15}} = +60°6'$.

Der Thiokampfer ist rot, siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 104°, $Sdp._{761}$ = 228—230° unter geringer Zersetzung, Smp. 118°, mit Wasserdampf leicht flüchtig, $[\alpha]_D = -41°42'$ (3,64%ige Lösung in Essigester). Thiokampfer und Phenylhydrazin liefern Kampferphenylhydrazon $C_{16}H_{22}N_2$, $Sdp._{17}$ = 210°; das Kampferoxim entsteht aus Thiokampfer und Hydroxylamin: Smp. 117—118°.

Thioborneol $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CHSH\end{matrix}$ wird gewonnen durch Reduktion des Thiokampfers mit Zinkpulver und verd. Salzsäure usw.: Smp. 61—62°, $Sdp._{15}$ = 98°, $Sdp._{760}$ = 224—225° ohne Zersetzung, $[\alpha]_D = +21°5'$ (3,64%ige Lösung in Essigester), das Quecksilbermerkaptid schmilzt bei 146,5—147°. Gleiche Eigenschaften zeigt das Thioborneol, welches durch Destillation aus den Sulfiden entsteht: $Sdp._{15}$ = 98°, Smp. 62 bis 63°, das Quecksilbermerkaptid schmilzt bei 146—147°, das Bleimerkaptid $C_{20}H_{34}S_2Pb$ zersetzt sich gegen 290°.

In neuester Zeit stellten Borsche und Lange (B. **39**, 2346) Thioborneol dar 1) durch Reduktion aus dem Kampfylsulfobromid und 2) aus Kampfylmagnesiumchlorid und Schwefel; Sdp. unter gewöhnlichem Druck 205—215°. Das Methylkampfylsulfid $C_{10}H_{17}S\cdot CH_3$ siedet unter 16 mm Druck bei 110—115°, gelbliches Öl.

Das Kampfer-β-thiol $C_{10}H_{15}(SH)O$ gewinnen Lowry und Donington (Soc. **83** [1903], 479) durch Reduktion des Sulfochlorids der β-Kampfersulfonsäure mittels Zinn und Salzsäure:

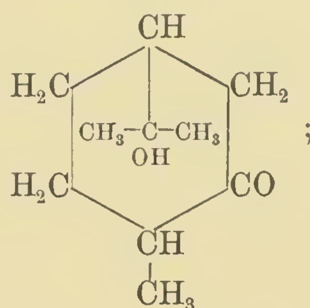


$$C_8H_{13}(SO_2Cl){<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix} + 6\,H = C_8H_{13}(SH){<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix} + 2\,H_2O + HCl:$$

Smp. 66°, $[\alpha]_D = +6°$. Eisenchlorid oxydiert diese Verbindung zum Disulfid $(C_{10}H_{15}OS)_2$: Smp. 224°. Das Kampfer-β-thiol gibt mit Schwermetallen Merkaptide, seine Acetylverbindung $C_8H_{13}(SOC_2H_3O){<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ schmilzt bei 38°.

Einwirkung wasseranlagernder und -abspaltender Mittel auf Kampfer.

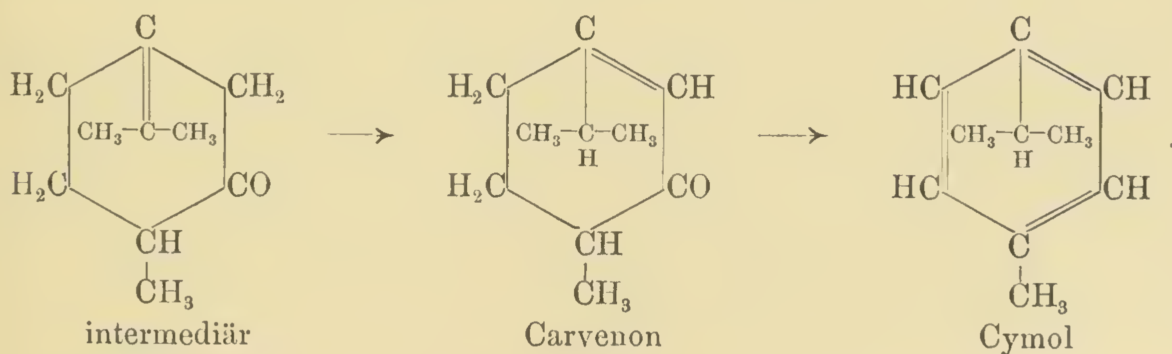
Die Einwirkung von Säuren, um welche es sich im vorliegenden Falle besonders handelt, durch die Wasser angelagert bzw. abgespalten wird, wurde wiederholt gestreift, so bei der Besprechung der Einwirkung von Salzsäure usw. Bei der Wasseranlagerung an Kampfer sollten primär unter Ringsprengung verschiedene Ketoalkohole der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ entstehen, jedoch sind diese Verbindungen bisher nicht gefaßt worden. In erster Linie scheint bei der Einwirkung von Säuren die Ringsprengung zwischen C_1 und C_7 vor sich zu gehen, einmal, weil dies die am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatome sind, alsdann aber auch, weil die Ketogruppe benachbart steht, so daß primär folgende Verbindung entsteht:



;

dieser Ketoalkohol ist identisch mit einer Verbindung, die aus dem Dihydrocarvon (vgl. dieses) gewonnen wird, auch dürfte sie sich unter den Einwirkungsprodukten, welche durch Wasserabspaltung aus dem Terpineolglycerin $C_{10}H_{20}O_3$ entstehen, finden.

Dieser Ketoalkohol kann nun durch Wasserabspaltung in einen ungesättigten Alkohol übergehen, der sich zu Carvenon isomerisiert, und letzteres liefert bei weiterer Wasserabspaltung Cymol; wir haben demnach folgende Übergänge vom obigen Ketoalkohol aus:



Die wasserabspaltenden Mittel verhalten sich etwas verschieden; verdünnte Säuren sind nicht oder nur sehr schwer imstande, Ringsprengung zu bewirken. Chlorzink, Phosphorsäure und P_2O_5 liefern Cymol, Schwefelsäure unter geeigneten Umständen Carvenon. Jedoch verlaufen alle diese Reaktionen nicht glatt, sondern es entsteht dabei eine große Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe. Die Wasserentziehung aus dem Kampfer mittels P_2O_5 studierte zuerst Dumas (vgl. Handbuch 1846, VII, 243); den hierbei

entstehenden Kohlenwasserstoff (Cymol) nannte er „Kampfogen". DELALANDE (A. ch. 1, 368; A. 38, 342) nennt diesen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ „Kampfen" und findet für ihn $d_{13} = 0{,}860$ und den Sdp. konstant bei 175°. Ferner erhält DELALANDE bei Verwendung von Schwefelsäure eine Säure, die wir heute als Cymolsulfosäure bezeichnen. Kurz vorher hatten GERHARDT und CAHOURS (A. 38 [1841], 67) das „Cymen" $C_{10}H_{14}$ aus dem Römisch-Kümmelöl beschrieben. G. und C. (a. a. O., S. 345) sprechen die Überzeugung aus: „Das „Cymen" und „Kampfen" haben also dieselbe Dichtigkeit im flüssigen und gasförmigen Zustande, denselben Siedepunkt und dieselben chemischen Eigenschaften, was uns veranlaßt, die Körper als wirklich identisch zu betrachten."

GERHARDT (A. 48 [1843], 234) wendet alsdann das Chlorzink als Wasserentziehungsmittel an und gewinnt aus dem Kampfer einen Kohlenwasserstoff. — Vgl. dazu auch RICHE und BÉRARD, A. 133, 54.

LOUGININE und LIPPMANN (Bl. II, 7, 374; Spl. 5 [1867], 260) lassen auf Kampfer PCl_5 in der Wärme einwirken und erhalten dabei einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Sdp. 175—178°.

FITTIG, KOEBRICH und JILKE (A. 145 [1868], 129) beschäftigen sich am ausführlichsten mit der Wasserentziehung aus dem Kampfer und finden, daß die Zersetzung des Kampfers nicht so einfach ist, wie man nach GERHARDT (GRHDT. III, 608) annehmen könnte, „sondern sie ist im Gegenteil so kompliziert und es bilden sich dabei so viele verschiedene Körper, daß der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ nur einen verhältnismäßig kleinen Teil des ganzen Produktes ausmacht". Diese Forscher isolierten alsdann unter anderem Benzol (?), Toluol, Xylol, Pseudocumol, Laurol, Cymol usw.; sie kommen zu der Ansicht, daß der um 173—176° siedende Kohlenwasserstoff, der bei der Einwirkung von Chlorzink usw. auf Kampfer entsteht, „sehr wahrscheinlich identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl ist".

KEKULÉ und POTT (B. 2 [1869], 121) erhalten durch Einwirkung von P_2O_5 auf Kampfer Cymol; vgl. auch POTT (B. 5, 267).

LANDOLPH (B. 12 [1879], 286) konstatiert, daß Fluorboräthylen leicht auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen reagiert, welche Wasser abspalten; die mit dem Kampfer erhaltenen Resultate sind jedoch nicht durchsichtig. — Auch durch Erhitzen der Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$ hatte WRIGHT im Jahre 1873 Cymol gewonnen. — SCHROETTER (B. 13, 1621) gibt an, daß durch Erhitzen von Kampfer mit Zink dieselben Derivate erhalten werden, wie mit Chlorzink.

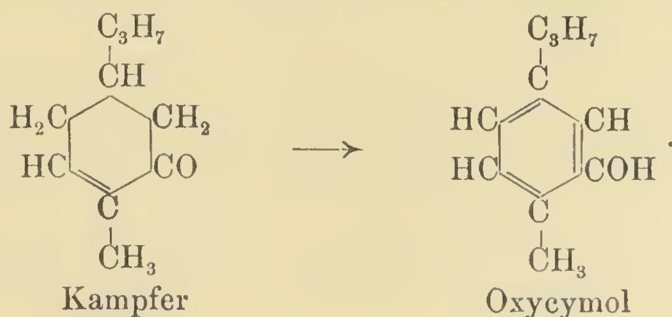
ARMSTRONG u. MILLER (B. 16, 2255) sind der Meinung, daß bei der Abspaltung von Wasser aus Kampfer durch Chlorzink, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet, kein p-Cymol nachgewiesen werden kann, hingegen ergeben sich als Hauptprodukte m-Cymol und as-Äthyl-o-xylol, ferner in geringem Maße as-Tetramethylbenzol. — Hieraus ergibt sich, wie wenig aus der Bildung von Benzolabkömmlingen, die durch tief eingreifende Reagentien hervorgerufen wird, auf die Konstitution des Ausgangsmaterials, wenn hydriert-cyklische Verbindungen vorliegen, geschlossen werden kann. — P_2O_5 liefert bei der Einwirkung auf Kampfer

zweifellos p-Cymol, mit P_2S_5 bildet sich ebenfalls p-Cymol, ferner aber auch besonders m-Cymol und wenig Tetramethylbenzol.

Überführung des Kampfers in Phenole.

Rommier (C. r. **68**, 930; A. **152** [1869], 125) destillierte 2 kg Kampfer viermal über Chlorzink in geschmolzenem Zustande und erhielt 700 g flüchtiges Öl, „welches von 140—240° siedete, und zwar nur etwa ein Zehnteil in der Nähe des Siedepunktes des Cymens. Ich habe außerdem erkannt, daß dieses flüchtige Öl beim Schütteln mit einer Lösung von Ätzkali an dieses eine dem Phenol analoge Substanz abgibt". R. erhielt schließlich 40 g Phenol, wovon nur wenig unterhalb 200° überging, „während das übrige etwas oberhalb dieser Temperatur siedete". R. (B. **2** [1868], 191) zeigt an, daß Cresylalkohol und Phenol in dem Destillationsprodukte von Kampfer mit geschmolzenem Chlorzink enthalten seien.

Die Darstellung von Carvacrol aus Kampfer dürfte zuerst von Claus (A. **44** [1842], 301; J. pr. **25**, 264) ausgeführt worden sein; C. bezeichnete diesen Körper als „Kampfokreosot", da er dem Kreosot ähnlich rieche. Schweitzer (J. pr. **26**, 118) wiederholte den Versuch und analysierte den entstehenden Körper; er hatte vorher im Jahre 1841 bereits das Carvon in Carvacrol übergeführt und sprach nunmehr diese beiden Körper als identisch an. — Kekulé und Pott (B. **2**, 121) verschmolzen cymolsulfonsaures Kali mit Kalihydrat und erhielten ein Phenol, das bei 230° überdestillierte. — Flesch (B. **6**, 478) berichtet „über einige Schwefelderivate des Cymols"; er behandelt den Kampfer mit Schwefelphosphor und erhält dabei außer Cymol auch Thiocymol $C_{10}H_{13}SH$: Sdp. 235—236°, $d_{17,5}$ = 0,9975. — Kekulé und Fleischer (Sitzung der Niederrhein. Ges. 15. März 1873) erklären, daß das von Claus beobachtete Phenol identisch sei mit dem Oxycymol, indem sie aus ihm durch Behandlung mit Schwefelphosphor neben gewöhnlichem Cymol auch Thiocymol erhalten, welches in allen Eigenschaften mit dem aus dem Kampfer direkt gebildeten und von Flesch untersuchten Thiocymol übereinstimmt. — Roderburg (B. **6**, 669) führt das Thiophenol in Oxycymol über. „Diese Versuche beweisen, daß in der Cymolsulfonsäure und in dem Oxy- und Thiocymol, die aus ihr erhalten werden können, die unorganischen Gruppen denselben Ort einnehmen, wie der Sauerstoff und der Schwefel in dem aus Kampfer direkt darstellbaren Oxycymol und Thiocymol." — Vgl. alsdann auch Fleischer und Kekulé (B. **6**, 934) „Über Oxycymol aus Kampfer", wo sie für diese Verbindungen die beiden Formeln aufstellen:



A. a. O., S. 936 sagen sie: „daß auch das aus Kümmelöl darstellbare Carvacrol nichts anderes ist, als dasselbe Oxycymol, werden wir in einer folgenden Mitteilung ausführlich erörtern.“ — Diese Versuche, wie sie geschichtlich allmählich vorgenommen wurden, waren für die Kampferchemie von großer Bedeutung insofern, als daraus die Stellung der CO-Gruppe gefolgert wurde; ob diese Versuche, die in saurer Lösung vor sich gingen, auch zu Fehlschlüssen hätten führen können, wird später erörtert werden.

Armstrong und Miller (B. **16**, 2255) erhalten beim Erhitzen von Kampfer mit Jod als Hauptprodukt Carvacrol, außerdem Dimethyläthylbenzol, Tetramethylbenzol, einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, dagegen kein p- oder m-Cymol (vgl. auch Armstrong und Easkell, B. **11**, 151).

Überführung des Kampfers in Carvenon.

Soll Kampfer in Cymol übergeführt werden, so muß ihm Wasser entzogen werden; bei dem Übergang in Carvacrol findet nur Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen statt; deshalb sehen wir auch wie die energisch wirkenden Wasser abspaltenden Mittel, wie P_2O_5 und Chlorzink, ersteren Übergang bewirken, wohingegen Carvacrol durch gelinder oxydierende Mittel, wie Jod, erzeugt wird und der ebenfalls schwach oxydierende Schwefelphosphor teilweise Thiocarvacrol $C_{10}H_{13}SH$ bildet, daneben aber auch Cymol erzeugt.

Schwefelsäure verhält sich etwas anders in ihrer Einwirkung. Schon Dumas (Handb. VII, 249) beobachtet: „Konzentrierte Schwefelsäure verhält sich zum Kampfer auf eine auffallende Weise. Läßt man Kampfer zwei oder drei Tage lang bei einer Wärme von 100° mit der 2—3fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure digerieren und gießt man nachher Wasser auf das Gemenge, so erscheint auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Öl, welches in gereinigtem Zustande dieselbe Zusammensetzung wie der Kampfer selbst besitzt.“

Es sei vorausgeschickt, daß ev. die Cymolbildung auch über das Carvenon geht und daß auch bei der Einwirkung von P_2O_5 oder Zinkchlorid als Zwischenprodukt dieser Körper entsteht.

Delalande (L'Institut **1839**, 399) hatte bereits durch einstündiges Erhitzen von Kampfer mit überschüssigem Vitriolöl ein bei 200° siedendes Öl erhalten. — Von Chautard (C. r. **44**, 66) wurde diesem Öl die Formel $C_8H_{12}O$ gegeben und er nannte es „Camphren“. — Schwanert (A. **123**, 298) findet für dieses Öl: $d_{20} = 0{,}9614$, Sdp. 230—235° (Chautard fand 240°), optisch unwirksam; Schw. gibt dem Camphren die Formel $C_9H_{14}O$, so daß es dem Phoron isomer ist. Bei der Behandlung mit P_2O_5 will Schw. daraus einen dem Cumol isomeren Kohlenwasserstoff erhalten haben: Sdp. 170—175°, $d_{13} = 0{,}863$; bei der Oxydation mit Salpetersäure gewinnt Schw. eine Säure, die er „Camphrensäure“ nennt, der die Bruttoformel $C_9H_8O_4$ zukommen soll; von dieser Säure wird auch ein Anhydrid dargestellt. Mit PCl_5 wird „Chlorcamphryl“ $C_9H_{13}Cl$ dargestellt. Hauptsächlich beschäftigt sich

Schw. damit, festzustellen, wodurch sich sein „Camphren" vom „Kampferphoron" unterscheidet; auch wird von ihm versucht ein „Methyl-" und „Acetylcamphren" darzustellen. —

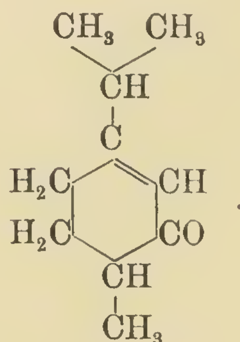
Kachler (A. **164** [1872], 80) bringt eine Zusammenstellung der Eigenschaften der verschiedenen „Phorone" mit dem „Camphren". Alsdann unterwirft K. das „Camphoron" der Oxydation mit Chromsäure und erhält dabei eine Säure, deren Salze bei der Analyse Zahlen geben, „welche die Formel der Säure $C_6H_{10}O_4$ beweisen, d. i. die Formel der Adipinsäure, und wirklich stimmt die Beschreibung, welche zuletzt Wirz (A. **103**, 275) von dieser Säure und ihren Salzen gemacht hat, auf das genaueste mit den Eigenschaften meiner Präparate überein." Die Beobachtung einer Säure $C_6H_{10}O_4$ ist richtig, falsch dagegen die Interpretation, da es sich um Methylglutarsäure handelt. Gleiche Oxydationsergebnisse erhält K. mit dem „Camphren" Schwanerts. Die „Camphrensäure" Schwanerts sei identisch mit der „Insulinsäure", die aus Kohlenwasserstoffen herrühre, die dem Kampfen beigemengt seien. Auch durch Oxydation mit Salpetersäure gewann K. aus dem „Camphren" die Säure $C_6H_{10}O_4$. K. hält das „Camphren" Schwanerts für ein Gemisch von „Kampferphoron" mit einem Kohlenwasserstoff. Wenn auch die Arbeit Kachlers viele Irrtümer aufklärt und richtige Beobachtungen enthält, so ist der Schluß über die Zusammensetzung des „Camphrens" doch nicht zutreffend. — Kachler selbst berichtigt seine Ansicht über die Natur der Säure $C_6H_{10}O_4$ (A. **166**, 320), indem er sie für nicht identisch mit der Adipinsäure erklärt und Vergleiche mit anderen Adipinsäuren auszuführen denkt.

Armstrong und Kipping (Soc. **63**, 75; Chem. N. **66**, 313; C. **1893**, I, 258) stellen fest, daß das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure oder Zinkchlorid auf Kampfer, wie auch andere Forscher schon beobachtet hatten, ein äußerst kompliziert zusammengesetztes Produkt ist; neben 1, 2, 4-Acetyl-o-xylol ist ein Produkt von stark pfefferminzartigem Geruch vorhanden; jedoch gelang es weder durch fraktionierte Destillation, noch durch Kristallisation, diesen Körper zu isolieren. Saure Permanganatlösung wird leicht entfärbt, während Kampfer und Acet-o-xylol davon nicht angegriffen werden; A. und K. erhalten bei dieser Oxydation α-Methylglutarsäure. Da diese Säure das charakteristische Oxydationsprodukt des Phorons ist, so sei wahrscheinlich ein Homologes dieses Phorons in dem Öl, das höher siedet, als Kamphoron, enthalten.

Ersetzt man im Kampfer das Sauerstoffatom durch Chlor, so daß man zum Kampferdichlorid bzw. durch Salzsäureabspaltung aus diesem Körper zu $C_{10}H_{15}Cl$ kommt, und behandelt diese beiden Verbindungen mit konz. Schwefelsäure, so erhält man, wie besonders Marsh und Gardner (Soc. **71**, 285; C. **1897**, I, 984; Proc. Nr. **181**, 137; C. **1897**, II, 303) und Marsh und Hartridge (Soc. **73**, 852; C. **1899**, I, 107 (vgl. oben Kampferdichlorid) gefunden haben, eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, die von diesen Forschern isoliert und in ihren physikalischen Daten genau bestimmt wurde; die Verbindung wurde von ihnen zuerst „Camphenol", alsdann „Carvenol" genannt, indem sie ihre Beziehung zum Carvacrol erkannten.

Sch. u. Co. (Sch. **1899**, I, 60) sprechen alsdann die Vermutung aus, daß dieses Produkt Carvenon enthalte, daß ferner das Carvenon „nach Angaben von Bredt auch in dem durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Camphor entstehenden sog. Camphren enthalten ist".

Semmler und Tiemann (B. **31** [1898], 2889) stellen fest, daß dem Carvenon folgende Konstitution zukommt (vgl. Carvenon unter Dihydrocarvon):



Bredt (A. **314** [1900], 373) verbessert die Methode der Darstellung des „Camphrens" aus Kampfer mittels Schwefelsäure; hauptsächlich muß der Kampfer aus diesem „Camphren" entfernt werden; dies wird dadurch erreicht, daß man „das Camphrengemenge mit Phenol versetzt, da ein äquimolekulares Gemisch von Kampfer und Phenol eine unter 14 mm Druck bei 92° konstant siedende Molekularverbindung bildet, während Carvenon unter 14 mm Druck bei 110—111° siedet". Über weitere Angaben der Darstellung vgl. Bredt (a. a. O., S. 376); **Eig. des Carvenons**: $Sdp._{747}$ = 235—236°, d_{17} = 0,932; das Oxim $C_{10}H_{17}ON$ schmilzt bei 90 bis 91°; läßt sich mit Eisenchlorid in Carvacrol überführen, mit P_2O_5 in Cymol (vgl. oben Schwanert). Das Carvenon aus dem Dichlorid (a. a. O., S. 387) zeigte: $Sdp._{14}$ = 111—112°, d_{15} = 0,9312; das Semicarbazon schmolz bei 201—202°, auch wurde durch Oxydation Methylglutarsäure, wie aus dem anderen Carvenon, erhalten.

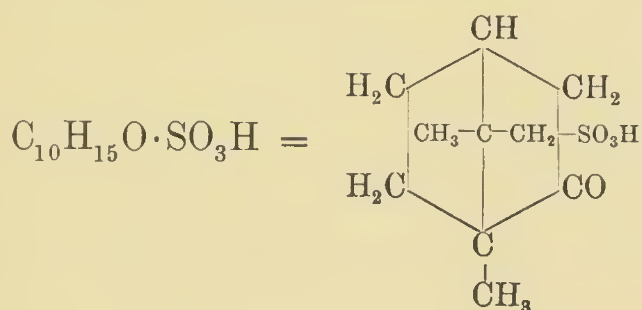
Kampfer- und Halogenkampfersulfonsäuren.

Während in der aliphatischen Reihe konz. Schwefelsäure mit Wasserstoff im allgemeinen nicht so reagiert, daß letzterer mit einer Hydroxylgruppe der Schwefelsäure austritt und dass an Stelle des Wasserstoffatoms der Sulfonsäurerest SO_3H an das Kohlenstoffatom tritt, an das das Wasserstoffatom gebunden war, so daß eine Sulfonsäure entsteht, vollzieht sich diese Reaktion in der Benzolreihe verhältnismäßig glatt. Die hydriertcyklischen Verbindungen stehen in der Mitte zwischen den aliphatischen und aromatischen; bei ihnen geht die Sulfonsäurebildung zwar vor sich, aber sie ist immerhin wenig ausgeprägt. Lassen wir auf Kampfer bzw. seine Halogensubstitutionsprodukte Schwefelsäure einwirken, so haben wir außer der Invertierung zum Carvenon, außer der Wasserabspaltung unter Bildung von Cymol und sonstigen mannigfaltigen Einwirkungsprodukten auch die Bildung von Sulfonsäuren zu konstatieren. Je nach der Stellung der in Reaktion tretenden Wasserstoffatome im Kampfermolekül resultieren

auch verschiedene Sulfonsäuren. Aber während wir sahen, daß die Wasserstoffatome der dem CO benachbart stehenden Methylengruppe in vielen Fällen besonders reaktionsfähig sind, sind α-Sulfonsäuren bisher mit Sicherheit nicht bekannt geworden, vielmehr findet die Substitution entweder in der π-Stellung statt, wenn man nach KIPPING und POPE (vgl. unten) rauchende Schwefelsäure bzw. Chlorsulfonsäure einwirken läßt, oder in β-Stellung, wenn man nach REYCHLER (Bl. III, **19** [1898], 120) konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisessig oder Essigsäureanhydrid zur Reaktion benutzt. Die π-Substitution findet wiederum in den beiden Methylgruppen des Brückenkohlenstoffatoms statt, während die Lage der β-Substitution noch strittig ist; wahrscheinlich aber vollzieht sie sich an dem Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 6, welches im Raume ebenfalls in der Nähe des Kohlenstoffatoms 2 steht. Auf den Beweis der π- und β-Stellung wird bei der Besprechung der Sulfonsäuren eingegangen werden.

Die Sulfonsäurederivate des Kampfers sind optisch aktiv und besonders brauchbar zur Spaltung basischer razemischer Verbindungen in ihre optisch aktiven Komponenten, da sie Vorzüge haben vor der früher benutzten Weinsäure; so konnten POPE und PEACHEY (C. r. **129**, 767; Proc. **16**, 12; Proc. **16**, 42) mit ihrer Hilfe aus einem razemischen Gemisch optisch aktive Verbindungen isolieren, deren Aktivität nicht auf ein asymmetrisches C-Atom, sondern auf ein asymmetrisches fünfwertiges Stickstoffatom bzw. Schwefel- oder Zinnatom zurückzuführen ist.

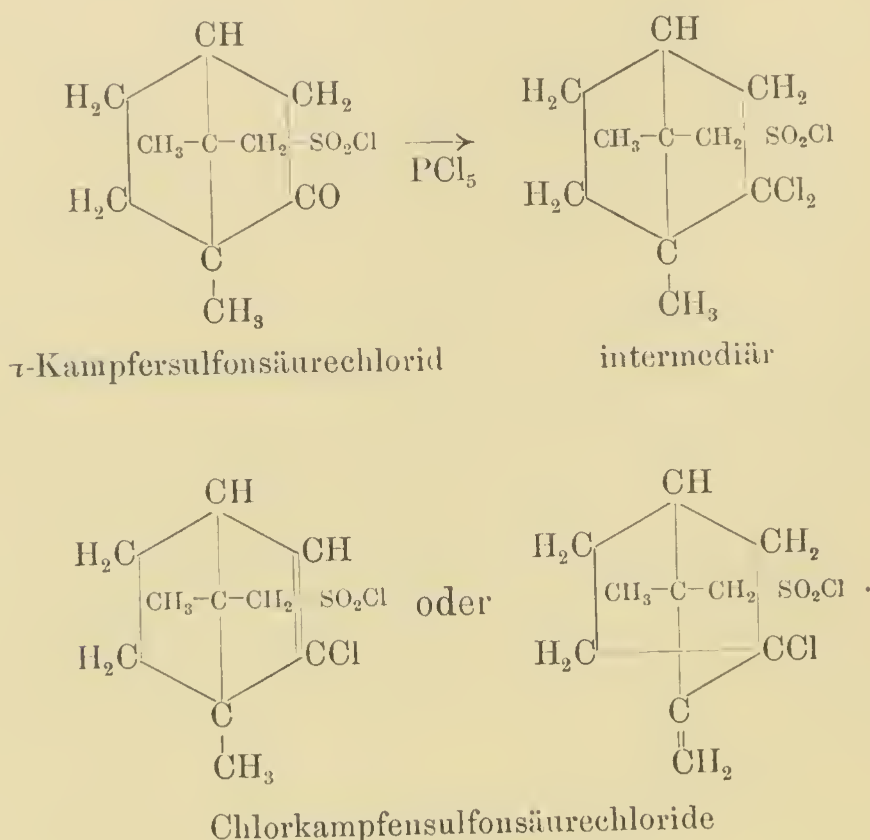
d-Kampfer-π-sulfonsäure



wird nach KIPPING und POPE (Soc. **67**, 358) und nach KIPPING (Soc. **79**, 372) durch Reduktion der d-α-Bromkampfer-π-sulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak gewonnen; sie ist nur zu sehr geringem Teil razemisiert. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf ihr Natriumsalz bildet sich d-Kampfer-π-sulfonsäurechlorid und inaktives Kampfer-π-sulfonsäurechlorid, sowie α- und β-Chlorkampfensulfochlorid (LAPWORTH und KIPPING, Soc. **69**, 1547). — Das d-Kampfersulfonat des inaktiven α-Aminohydrindens $C_9H_{11}N \cdot C_{10}H_{15} \cdot OSO_3H \cdot 1^1/_4H_2O$ (KIPPING, Soc. **79**, 373) schmilzt bei 197—198°, $[\alpha]_D$ = + 40,2° (0,5 g in 25 ccm Wasser).

i-π-Kampfersulfonsäure entsteht nach KIPPING und POPE (Soc. **63**, 552, 572; **67**, 357), wenn man Kampfer mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert oder mit Chlorsulfonsäure behandelt: man mischt je 50 g Kampfer mit 100 g rauchender Schwefelsäure (mit 15 % SO_3) und gießt nach 20 Sek. auf Eis; zerfließliche Blättchen, Smp. 56—58°, sehr ll. in Wasser

und Alkohol. PCl_5 und das Natriumsalz der Kampfersulfonsäure liefern das Säurechlorid und zwei isomere Chlorkampfensulfonsäurechloride; bei letzterer Reaktion muß demnach der Ketosauerstoff durch zwei Atome Chlor ersetzt, alsdann 1 Mol. HCl abgespalten worden sein, so daß wir hierbei uns noch im Kampfertypus oder schon im Kampfentypus befinden können, indem z. B. folgende Verbindungen vorliegen können:



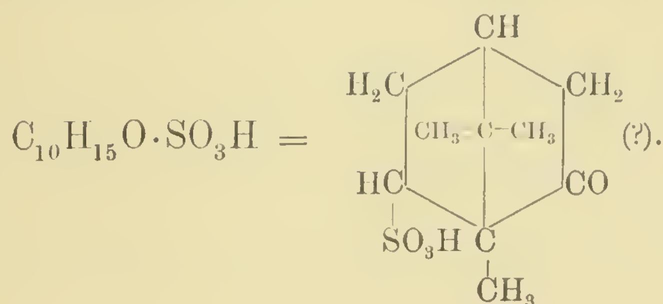
π-Kampfersulfonsäurechlorid intermediär

Chlorkampfensulfonsäurechloride

Vgl. Chlorkampfen, wo auseinandergesetzt ist, daß auch noch andere Formeln des Kampfentypus usw. ev. in Betracht kommen).

Das i-π-Kampfersulfonchlorid $C_{10}H_{15}SO_3Cl$ wird aus dem Rohchlorid durch fraktionierte Kristallisation aus Essigäther gewonnen (K. und P., Soc. **63**, 564); das d-π-Kampfersulfonchlorid wird leichter, wie oben erwähnt, durch Behandlung von bromkampfersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten; das d-Chlorid bildet orthorhombische, tetraederartige Kristalle vom Smp. 137,5°, $[\alpha]_D = +128,7°$ (1,337 g in 25 ccm $CHCl_3$) (Soc. **63**, 566). — Das Bromid $C_{10}H_{15}SO_3Br$, welches durch Behandlung des Ammoniumsalzes der π-Kampfersulfonsäure mit PBr_5 entsteht, ist inaktiv (Kipping und Pope, Soc. **67**, 359), es zerfällt bei 145° in SO_2 und π-Bromkampfer. Das d-Bromid gewinnt man (K. und P., Soc. **67**, 365) durch Behandlung des Ammoniumsalzes (gewonnen aus bromkampfersulfonsaurem Ammonium mit Zinkstaub und Ammoniak): Smp. 144—145°, dabei in SO_2 und Bromkampfer zerfallend, $[\alpha]_D = +145°$ (1,882 g in 25 ccm Chloroform). — Das Amid $C_{10}H_{15}OSO_2NH_2$ gewinnt man aktiv aus dem d-Chlorid und NH_3 (K. und P., Soc. **63**, 567): Smp. 135—137,5°, $[\alpha]_D = 93,6°$ (0,563 g in 25 ccm Alkohol). Die inaktive Modifikation bildet monokline Tafeln vom Smp. 133,5—136,5°.

d-β-Kampfersulfonsäure (kristallisiert)

$C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$ =  (?).

Armstrong und Lowry (Proc. Nr. **240**) waren der Ansicht, daß wahrscheinlich in der folgenden Säure die α-Modifikation vorliege. Reychler (Bl. III, **19** [1898], 120) läßt 2 Mol. Essigsäureanhydrid und 1 Mol. Gew. konz. H_2SO_4 und 1 Mol. Gew. grob gepulverten Kampfer im Kältegemisch reagieren; nach einiger Zeit kristallisiert die Sulfonsäure aus, die man absaugt und mit Äther wäscht. Sie schmilzt wasserfrei gegen 193° unter Zersetzung, $[\alpha]_D = +21°$ (in 10%iger wäßriger Lösung), bildet an feuchter Luft zerfließliche Prismen, die beim Erhitzen auf 200° Carvacrolgeruch verbreiten, und liefert kristallisierendes Ammonium- und Baryumsalz. Das d-Methyläthyltethin-d-kampfersulfonat $(CH_3) \cdot (C_2H_5) \cdot (CH_2 \cdot COOH \cdot S) \cdot (SO_3 \cdot C_{10}H_{15}O)$ gewinnen Pope und Peachey (Soc. **77**, 1072) aus dem Salz des razemischen Tethins durch fraktionierte Kristallisation: Smp. 118—120°, $[\alpha]_D = +18{,}6°$, $[M]_D = +68{,}0°$. Das d-Methyläthyl-n-propyl-zinn-d-kampfersulfonat $Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O)$ wird durch Schütteln von inaktivem Methyläthylpropylzinnjodid mit einer warmen wäßrigen Lösung von d-kampfersulfonsaurem Silber gewonnen usw. (P. und P., Proc. Nr. **219**): Smp. 125—126°, $[M]_D = +95°$. Vgl. daselbst auch die Methylallylphenylbenzylammoniumsalze, ferner das Phenyläthylaminsalz, das Salz des d-ac.-Tetrahydro-β-naphtylamins; das basische Chininsalz schmilzt unter siedendem Wasser, das neutrale ist leichter löslich in Wasser mit blauer Fluoreszenz (Reychler).

Das Oxim schmilzt bei 177—178°; das Phenylhydrazon bei 235°.

Das Chlorid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl$ (Reychler, Bl. III, **19**, 124) schmilzt bei 67—68°.

Das Bromid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Br$ (Armstrong und Lowry, Proc. Nr. **240** und **243**) hat Smp. 93°, $[\alpha]_D = +26°$.

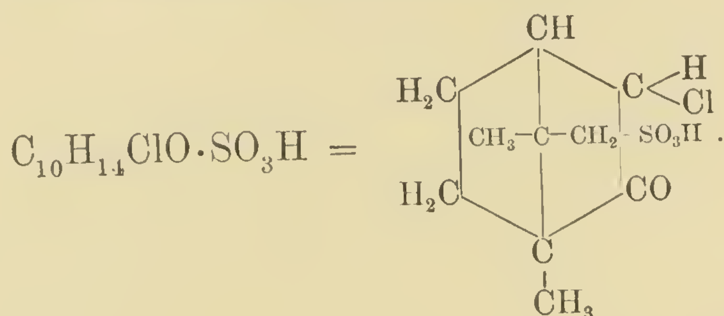
Das Amid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NH_2$ (Reychler, Bl. III, **19**, 124 und A. und L., Proc. Nr. **240**) existiert in zwei Modifikationen: Blättchen vom Smp. 223° und Prismen vom Smp. 132°; das hochschmelzende Amid bildet sich aus dem Chlorid oder Bromid durch Einwirkung von verd. Ammoniak, während das niedrig schmelzende durch Einwirkung von starkem Ammoniak entsteht. Nach A. und L. liegen stereoisomere Verbindungen vor.

Das Anilid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5$ (R., Bl. III, **19**, 125) schmilzt bei 119°. — Das p-Bromanilid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_4Br$ (A. und L., Proc. Nr. **240**) schmilzt bei 165°, $[\alpha]_D = +56°$.

β-Kampfersulfonsäure (amorph) wird als Nebenprodukt bei der Darstellung der kristall. Mod. gewonnen (R., Bl. III, **19**, 127); gelbe sirupöse Masse.

Die **Halogenkampfersulfonsäuren** werden analog erhalten wie die Kampfersulfonsäuren; wenn man demnach z. B. auf α-Chlor- oder α-Bromkampfer rauchende Schwefelsäure ohne Lösungsmittel einwirken läßt, bilden sich die α-Halogen-π-Kampfersulfonsäureverbindungen. — Analog werden aus dem α-Chlor- und α-Bromkampfer nach dem Reychlerschen Verfahren (1 Mol. Schwefelsäure und 4 Mol. Essigsäureanhydrid) α-Halogenkampfer-β-sulfonsäurederivate gewonnen.

α-Chlorkampfer-π-sulfonsäure



K. und P. (Soc. **63**, 593) erhitzen α-Chlorkampfer mit 5 Tl. rauchender Schwefelsäure (10% SO_3): Tafeln, Smp. 125°; sehr ll. in Alkohol; das Chlorid $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Cl$ bildet orthorhombische Kristalle vom Smp. 123 bis 124°, $[\alpha]_D = +110{,}5°$; das Bromid $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Br$, aus dem Ammoniumsalz und PBr_5 (K. und P., Soc. **67**, 369) gewonnen, schmilzt bei 145°, $[\alpha]_D = 129{,}8°$ (2,102 g zu 25 ccm $CHCl_3$); das Amid $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (Soc. **63**, 599) bildet hexagonale Kristalle vom Smp. 149,5—150,5°, $[\alpha]_D = +90{,}16°$.

α-Brom-π-Kampfersulfonsäure $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$ (K. und P., Soc. **63**, 577 und Marsh und Cousins, Soc. **59**, 970) gewinnt man aus α-Bromkampfer und rauchender Schwefelsäure oder man erhitzt 100 g Bromkampfer mit 200 g $CHCl_3$ und 175 g SO_3HCl auf dem Wasserbade usw. (K. und P., Soc. **67**, 356): Smp. 195—196°. Über die opt. Dreh. und elektr. Leitfäh. dieser Säure vgl. Walden (Ph. Ch. **15**, 199); $[\alpha]_D = +88{,}27°$. Durch Oxydation mit Permanganatlösung (Lapworth und Kipping, Soc. **71**, 1 und L., Soc. **75**, 559) bildet die Säure π-Sulfonkampfersäure, während durch langes Kochen des Ammoniumsalzes mit verd. Salpetersäure entstehen 1. α,α'-Dibromkampfersulfonsäure und 2. wenig Dibromkampfersulfonlakton $C_{10}H_{12}Br_2O_4S$ vom Smp. 188—189°.

Das α-Brom-π-kampfersulfonsäurechlorid $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Cl$ (K. u. P., Soc. **63**, 579) schmilzt bei 136—137°, $[\alpha]_D = +131°$.

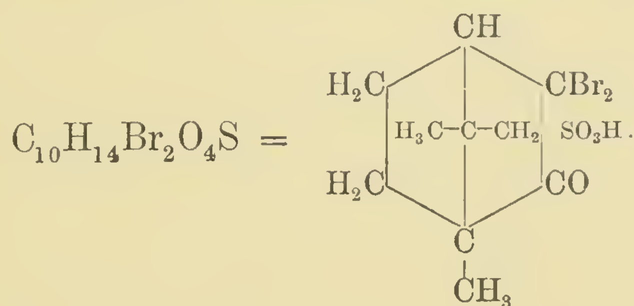
Das α-Brom-π-kampfersulfonsäurebromid $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Br$ (K. und P., Soc. **67**, 367) schmilzt gegen 145°, $[\alpha]_D = +143°$.

d-Methyläthyltethin-d-α-brom-π-kampfersulfonat $(CH_3) \cdot (C_2H_5) \cdot (CH_2 \cdot CO_2H) \cdot S \cdot (SO_3 \cdot C_{10}H_{14}BrO)$; (P. und P., Soc. **77**, 1072): $[\alpha]_D = +62{,}7°$, $[M]_D = +290{,}5°$; d-Methyläthyl-n-propyl-zinn-d-α-brom-π-kampfersulfonat: $Sn(CH_3) \cdot (C_2H_5) \cdot (C_3H_7) \cdot (O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}BrO)$ (P. und P., Proc. Nr. **224**): Smp.

194—197°, $[M]_D = + 318°$; vgl. daselbst auch das Salz des Phenyl-p-tolyljodoniumhydroxyds, des α-Aminohydrindens, des d-ac.-Tetrahydro-β-naphtylamins, des Menthyläthylphenacylsulfiniumhydroxyds.

α-Brom-π-kampfersulfolakton $C_{10}H_{13}O_4BrS$. (Revis u. Kipping, Chem. N. **75**, 44) wird erhalten durch Behandlung einer Lösung von α-Bromkampfer in Chloroform mit rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt; es schmilzt bei 290°, wird aber weder beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure, noch durch kalte Kalilauge angegriffen.

α, α'-Dibrom-π-kampfersulfonsäure



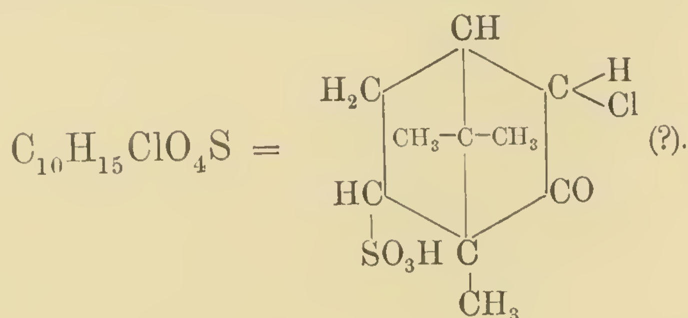
(L. und K., Soc. **71**, 19 und L., Soc. **75**, 559) wird gewonnen durch längeres Kochen des NH_4-Salzes der α-Bromkampfer-π-sulfonsäure mit verd. Salpetersäure oder es wird bromkampfersulfonsaures Ammonium mit 50 ccm Wasser im Einschmelzrohr 3—6 Stunden lang auf 120° erhitzt: Smp. 156—159° (mit $1 H_2O$), Smp. 245—252° (wasserfrei), geht beim Kochen mit Kalilauge in α-Monobromkampfer-π-sulfonsäure über. — Das Chlorid $C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_2Cl$ (L., Soc. **75**, 565), aus dem Ammoniumsalz der Säure und PCl_5 dargestellt, schmilzt bei 203—204°. — Das Bromid $C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_2Br$, Smp. 193—194°, geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in α, α', π-Tribromkampfer über (L. und K., Soc. **71**, 24 und L., Soc. **75**, 567). — Das Amid $C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (L., Soc. **75**, 569), aus dem Chlorid und Ammoniak: Smp. 238°.

Das α-Brom-π-kampfersulfonsäureamid $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2 \cdot NH_2$ hat Smp. 145°, $[\alpha]_D = 112{,}4°$.

Kipping (Soc. **85**, 65; C. **1904**, I, 374, 808, ferner Proc. **21**, 125; C. **1905**, I, 1468) stellt fest, daß die durch Kombination von d-Brom- und d-Chlorkampfersulfonsäure mit razemischen und optisch aktiven Basen erhaltene Isomerie nicht durch Verschiedenheit der räumlichen Gruppierung am fünfwertigen Stickstoff bedingt ist, sondern durch die Existenz einer cis- und trans-Form der d-Brom- und d-Chlorkampfersulfonsäuren, die nunmehr als α- oder normale und β- oder Isosäuren voneinander getrennt werden. Die isomeren Säuren zeigen in neutralen Lösungen ihrer Salze, ferner im freien Zustande und in Gegenwart von Mineralsäuren selbst bei 100° Beständigkeit, jedoch gehen die Salze der normalen Form bei Gegenwart freier Basen, wie KOH, Hydrindamin usw., teilweise in die Isoform über und umgekehrt bis zu einem Gleichgewichtszustande bei ungefähr 90—95% an normaler Verbindung. Während dieser Umwandlung müssen beide Modifikationen identisch werden, indem beide durch dieselbe unbeständige Enolform hindurchgehen. Es wird geschlossen, daß

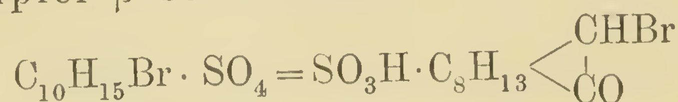
alle bisher beschriebenen Salze der gewöhnlichen d-Brom-π-α-sulfonsäuren mit Ausnahme des d- und l-Hydrindamins wahrscheinlich Gemische der beiden isomeren darstellen. Als einzig bisher bekannte Salze der Isosäuren werden genannt: Das β-l-Hydrindamin-d-bromkampfersulfonat und die β-Modifikationen der d- und l-Hydrindaminchlorkampfersulfonate; das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D$ der Iso-d-bromkampfersulfonsäure ist annähernd $= +177^0$, das der entsprechenden Chlorkampfersulfonsäure $= +233^0$.

α-Chlorkampfer-β-sulfonsäure



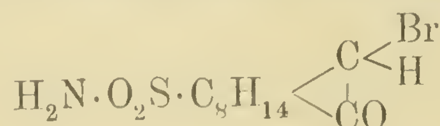
(Armstrong und Lowry, Proc. Nr. **242**) wird erhalten aus α-Chlorkampfer, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid (Verfahren Reychler). — Das Chlorid $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Cl$: Smp. 60^0, $[\alpha]_D = +81^0$. — Das Bromid $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Br$ liefert beim Erhitzen β-Brom-α-chlorkampfer vom Smp. 98^0. — Das Amid $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2 \cdot NH_2$ schmilzt bei 141^0, $[\alpha]_D = +83^0$. — Anhydrid des Amids $C_{10}H_{14}O_2ClSN$: Smp. 167^0, $[\alpha]_D = +60^0$. — Das Anhydrid des Dichlorkampfersulfonamids $C_{10}H_{13}Cl_2O_2SN$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Kampfersulfonamid, Chlorkampfersulfonamid und dessen Anhydrid: Smp. 172^0, $[\alpha]_D = +4^0$.

α-Bromkampfer-β-sulfonsäure


$$C_{10}H_{15}Br \cdot SO_4 = SO_3H \cdot C_8H_{13} \langle {CHBr \atop CO}$$

(Armstrong und Lowry, Proc. Nr. **240**) wird dargestellt aus α-Bromkampfer, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid. — Chlorid $ClO_2S \cdot C_8H_{13} \langle {CHBr \atop CO}$: Smp. 65^0, $[\alpha]_D = +104^0$. — Das Bromid $BrO_2S \cdot C_8H_{13} \langle {CHBr \atop CO}$ liefert beim Erhitzen α,β-Dibromkampfer. — Das Amid $H_2N \cdot O_2S \cdot C_8H_{13} \langle {CHBr \atop CO}$: Smp. 156^0, $[\alpha]_D = +106^0$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich daraus das Anhydrid des Amids $C_{10}H_{14}BrO_2SN$: Smp. 186^0, $[\alpha]_D = +98^0$. Bei der Reduktion entsteht Kampfersulfonamid vom Smp. 132^0. — Das Anilid $H_5C_6 \cdot HNO_2S \cdot C_8H_{13} \langle {CHBr \atop CO}$ schmilzt bei 106^0, $[\alpha]_D = +177^0$.

Das Anhydrid des α'-Bromkampfer-β-sulfonamids


$$H_2N \cdot O_2S \cdot C_8H_{14} \langle {C \langle {Br \atop H} \atop CO}$$

entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Kampfersulfonamid oder bei der Einwirkung von HBr auf α-Bromkampfer-α'-sulfonamid (A. und L., Proc. Nr. **240**): Smp. 166°, $[\alpha]_D = +41°$.

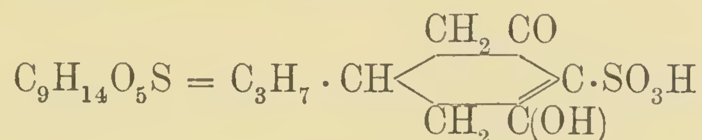
Dibromkampfersulfonamidanhydrid $C_{10}H_{13}Br_2O_2SN$ entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die beiden α- und α'-Bromkampfersulfonamidanhydride (A. und L., Proc. Nr. **240**): Smp. 195°, $[\alpha]_D = -7°$.

Spaltungsprodukte des Chlorkampfers durch Schwefelsäure.

Cazeneuve (Bl. III, **3**, 678; **4**, 715; **17**, 200) beschäftigt sich mit der Einwirkung konz. Schwefelsäure bei 55° auf α-Chlorkampfer bei 30stündigem Erwärmen; er erhält

Amethylkampfophenolsulfon $C_9H_{14}O_5S$: dieses ist unschmelzbar und gibt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat $C_{11}H_{16}SO_6 + 2\,H_2O$, das nicht unzersetzt schmilzt, während mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sich ein Diacetylderivat $C_9H_{12}SO_5(C_2H_3O)_2$ bildet. Das Phenolsulfon gibt durch Einwirkung von verd. Salpetersäure 4-Nitro-isopropylphenol (3) und von kalter rauchender Salpetersäure Dinitro-o-kresol (Cazeneuve, Bl. III, **17**, 200).

Amethylkampfophenolsulfonsäure



bildet sich nach Cazeneuve bei 30stündigem Erhitzen von 1 Tl. Chlorkampfer mit 5 Tl. Vitriolöl: Sirup, der durch $FeCl_3$ blau gefärbt wird. Bei der trocknen Destillation seines Ba-Salzes bilden sich o- und m-Kresol, Phenole $C_9H_{12}O$ und $C_{10}H_{14}O$ (C., Bl. III, **5**, 651); durch Oxydation mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Dinitro-o-kresol (C., Bl. III, **17**, 200).

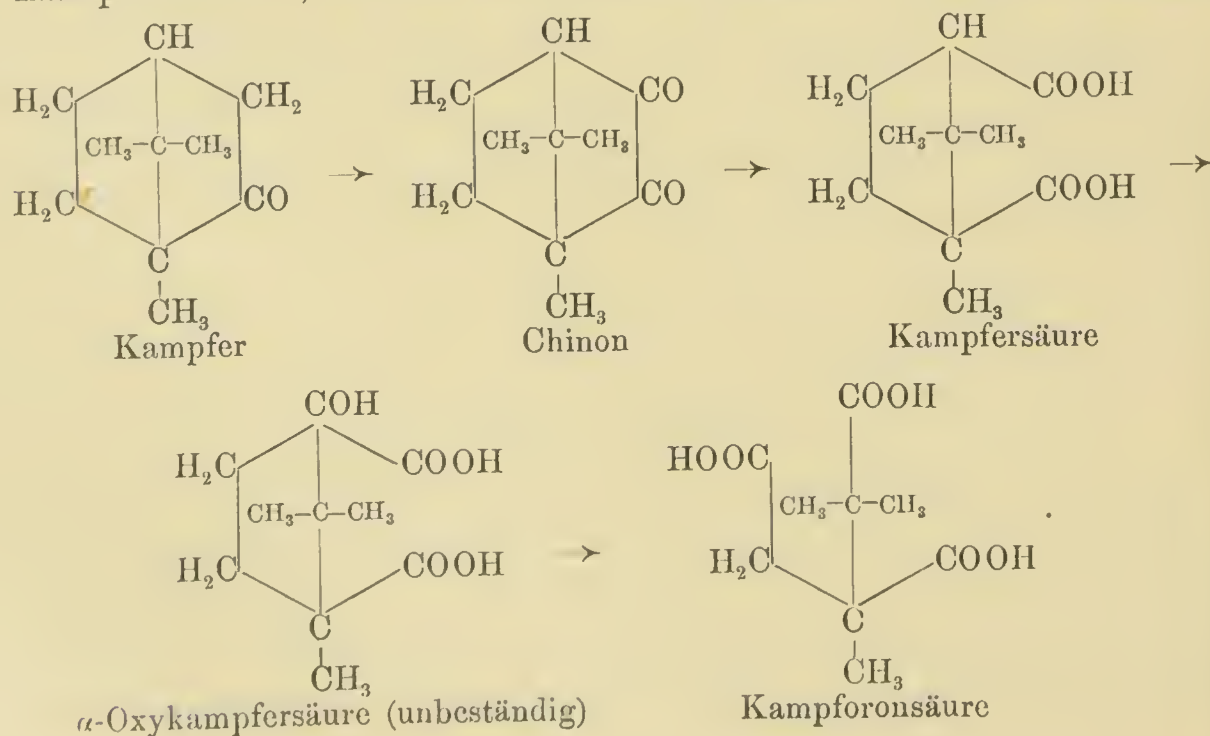
Kampfophenoltrisulfonsäure $C_{10}H_{20}S_3O_{15}$ bildet sich in kleiner Menge bei der Einwirkung von Vitriolöl auf α-Chlorkampfer (C., Bl. III, **4**, 721): Sirup, färbt sich mit Eisenchlorid violett. — Ferner soll nach Caz. (Bl. III, **4**, 722) bei der Einwirkung von Vitriolöl auf α-Chlorkampfer eine Säure $C_{36}H_{68}S_5O_{42}$ (?) entstehen.

Oxydationsreaktionen des Kampfers.

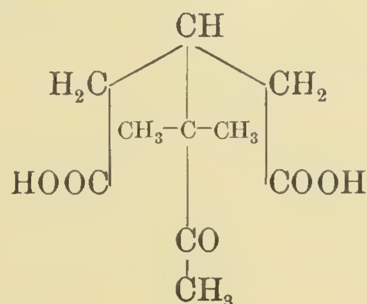
Zu den ältesten Reaktionen in der organischen Chemie gehören die Oxydationen, so daß man schon frühzeitig die letzteren auch auf den Kampfer anwendete. Als Oxydationsmittel kam früher besonders die Salpetersäure in Betracht; erst später, so in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts, wurde die Chromsäure von russischen Forschern

zu Konstitutionsaufklärungen benutzt; Kaliumpermanganat wurde zwar ebenfalls verschiedentlich in früherer Zeit angewendet, aber doch erst seit dem Ende der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts in der Terpenchemie allen anderen Oxydationsmitteln vorangestellt, da bei Anwendung dieses Oxydationsmittels keine Umlagerungen zu befürchten sind. Außerdem ist beim Kampfer noch Ferricyankalium zur Anwendung gekommen und v. Baeyer und Villiger haben (B. **32**, 3630) das Caro sche Reagens (Gemisch von konz. H_2SO_4, welche mit 1 Mol.-Gew. H_2O versetzt ist, mit $^1/_3$ Gew.-Tl. Kaliumpersulfat) zur Oxydation des Kampfers benutzt, während Ozon in ausgiebiger Weise bisher nicht Verwendung fand. Schließlich wäre zu erwähnen, daß auch Kalihydrat, namentlich beim Schmelzen, ein Oxydationsmittel ist, das beim Kampfer bzw. dessen Abbauprodukten vielfach mit Erfolg Verwendung fand; in erster Linie spaltet allerdings alkoholische Kalilauge im Einschmelzrohr den Kampfer nur zur Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ auf unter Wasseranlagerung, ebenso wirkt nach Delalande Natronkalk, wenn man Kampfer im Dampfstrom über ihn hinwegleitet; aus diesem Grunde werden die Kampfolsäure usw. bei der Einwirkung von Metallen und deren Derivaten auf Kampfer Erwähnung finden.

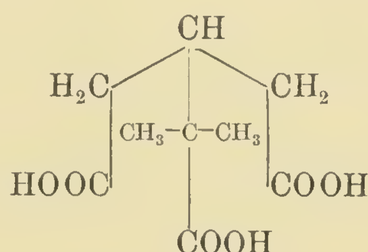
Die Oxydationsergebnisse beim Kampfer sind recht verschiedener Natur; im allgemeinen ist der Kampfer Oxydationsmitteln gegenüber sehr widerstandsfähig und erst längere Einwirkung vermag das Kampfermolekül zu verändern. Auch in diesem Falle ist es die dem CO benachbarte Methylengruppe, welche angegriffen und oxydiert wird, so daß hierbei in erster Linie Kampferchinon entstehen dürfte, das aber seinerseits außerordentlich leicht weiter oxydierbar ist, indem zwischen den beiden Ketogruppen Ringsprengung erfolgt und Kampfersäure entsteht. Die Kampfersäure nun unterliegt der weiteren Oxydation, und zwar ist es hier wiederum das der einen Carboxylgruppe benachbart stehende tertiäre H-Atom, welches angegriffen wird, und bei weiterer Oxydation tritt an diesem C-Atom abermals eine Ringspannung ein unter Absprengung von CO_2 und Bildung der Kampforonsäure, so daß wir zunächst folgende Übergänge haben:



Man erkennt demnach, daß die Bindung zwischen dem CO und dem quaternären C-Atom im Kampfermolekül eine außerordentlich feste ist. Es existiert nun eine Anzahl Abbauprodukte des Kampfers, die durch Oxydation gewonnen werden, bei denen der Ring nicht zwischen CO und CH_2 aufgegangen sein kann, sondern wir können annehmen, daß er zwischen CO und dem quaternären C-Atom gesprengt worden ist oder aber, daß vorher ein Übergang vom Kampfer- zum Kampfentypus stattgehabt hat. Hierher gehört die Bildung der Isoketokampfersäure und der Isokampforonsäure:

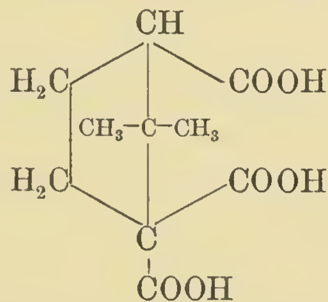


Isoketokampfersäure

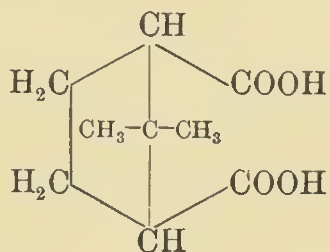


Isokampforonsäure

Auf die Entstehung dieser beiden Säuren auch ev. aus dem Kampfer wird bei ihrer näheren Besprechung eingegangen werden. — Schließlich sei vorweg bemerkt, daß als wichtige Oxydationsprodukte des Kampfers die Carboxylapokampfersäure und die Apokampfersäure auftreten:



Carboxylapokampfersäure



Apokampfersäure

Auch von diesen beiden Säuren ist zu erwähnen, daß sie sich auch aus dem Kampfen bilden; es ist nicht ausgeschlossen, daß im ersteren Falle zunächst ein Übergang aus dem Kampfer- in den Kampfentypus, alsdann umgekehrt statthat.

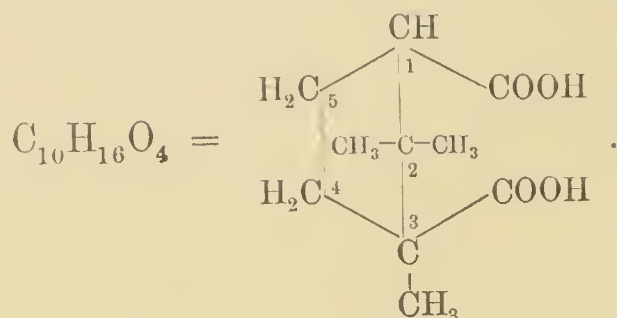
Die zwischen allen diesen einzelnen Oxydationsprodukten stehenden Derivate sind zahlreich und werden in folgendem ausführlich erörtert werden.

Da Salpetersäure als Oxydationsmittel beim Kampfer zuerst Anwendung fand, so werden diese Resultate auch zuerst Erwähnung finden, jedoch muß dabei im Auge behalten werden, daß die Salpetersäure sehr leicht Umlagerungen hervorrufen kann und die entstehenden Oxydationsprodukte auch aus einer Umlagerung des Kampfermoleküls herrühren können. Es sei vorausgeschickt, daß außer Säuren auch Nitroverbindungen als Derivate des Kampfers erhalten werden, die von derartigen Umlagerungen zum Teil herrühren können, so daß bei der Oxydation mit Salpetersäure sowohl indifferente, als auch saure Produkte entstehen können.

Kampfersäure und ihre Derivate.

Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentandicarbonsäure-(1, 3)

$C_{10}H_{16}O_4$ =



KOSEGARTEN (Dissert. de camph. usw., Gött. 1785) dürfte den Kampfer zuerst mittels konz. Salpetersäure zu Kampfersäure oxydiert haben. Alsdann beschäftigen sich mit dieser Säure BOUILLON-LAGRANGE (B. wies nach, daß die Kampfersäure eine besondere Säure sei und entdeckte das Kampfersäureanhydrid) (Ann. de Chim. **23**, 153; **27**, 19, 221), BUCHOLZ (bestätigte 1809 die Ansicht von B.-L.) (Journ. für Chem. und Phys. von GEHL, **9**, 332), BRANDES (SCHWEIGG. Journ. für Chem. **38**, 269), LAURENT (Ann. de Chim. **8**, 269; A. ch. **63**, 207; C. r. **1845**, 141), MALAGUTI (C. r. **64**, 151), LIEBIG (A. **22**, 38) und WALTER (A. **36**, 59; **48**, 248). Es ist ohne weiteres klar, daß man über die Konstitution dieser Säure zuerst nichts Näheres wußte, daß man sie mit Benzoesäure (DÖRFFURT 1793), Oxalsäure usw. identifizieren zu müssen glaubte. Erst die Ausbildung der Elementaranalyse durch GAY-LUSSAC und LIEBIG haben hierin Wandel geschaffen. Man hatte frühzeitig bemerkt, daß die Kampfersäure leicht Wasser abspalte und das dabei entstehende Produkt als „wasserfreie Kampfersäure" bezeichnet; zweifellos liegt in diesem das Anhydrid vor. Gleichzeitig wurde von LAURENT (A. **22** [1837], 135) und MALAGUTI (A. **22**, 32) die Zusammensetzung der Kampfersäure zu $C_{10}H_{16}O_4$ und jene der wasserfreien Kampfersäure zu $C_{10}H_{14}O_3$ ermittelt. Durch trockne Destillation gewann L. aus ihr das Kampfersäureanhydrid; L. untersuchte das Silbersalz und das Kalksalz der Kampfersäure. MALAGUTI wählte, da die Arbeiten von BOUILLON-LAGRANGE, BRANDES und LIEBIG gezeigt hatten, daß Kampfersäure nicht leicht rein darzustellen sei, den Weg der Veresterung; über das Kampfersäureanhydrid gibt M. an, daß es bei 130° anfängt zu sublimieren, bei 217° schmilzt und bei 270° siedet, daß das spez. Gew. des kristallisierten Anhydrids 1,194 bei 20,5° ist. M. stellt den sauren kampfersauren, sowie den neutralen Äthylester dar und findet für ersteren: $d_{20,5} = 1,095$, für letzteren: Sdp. 285—287°, $d_{16} = 1,029$. — Auch LIEBIG (A. **22**, 50) bestätigte die Formeln von LAURENT bzw. MALAGUTI.

WALTER (A. **36** [1840], 59) beschäftigt sich mit der Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Kampfersäure; es entsteht hierbei, wie später bewiesen wurde, die Sulfokampfylsäure $C_9H_{14}O_5S$ (vgl. GILLE, GMELINS Handb. VII, I, 411, ferner KACHLER, A. **169** [1873],

178, DAMSKY, B. **20** [1887], 2959, KOENIGS, B. **26** [1893], 812; **27**, 3466 und PERKIN, Soc. **73** [1898], 796). — WALTER (A. ch. III, **9**, 177; A. **48** [1843], 248) setzt seine Untersuchung über diese Sulfokampfylsäure fort.

MALAGUTI (A. **32** [1839], 33) beschäftigt sich mit der Einwirkung von Chlor auf Kampfersäureester.

BOUCHARDAT (C. r. **28** [1849], 319) zeigte, daß die Kampfersäure optisch aktiv ist, und zwar fand er eine Ablenkung von $+12^0$ (alkohol. Lösung und 299 mm Rohrl.). „Il était important de constater l'influence des alcalis sur le pouvoir moléculaire rotatoire de l'acide camphorique. Cette dissolution fut saturée par $^1/_{24}$ de volume de soude caustique liquide; la déviation observée ne fut plus que de $+ 7^0$ ↗.

Cette dissolution à réaction alcaline fut saturée par un excès d'acide chlorhydrique $^1/_{24}$ de volume; la déviation augmenta, elle devint $+11^0$ ↗". — $[\alpha]_D = + 38{,}875^0$.

CHAUTARD und DESSAIGNE (C. r. **37** [1853], 166) finden für die linksdrehende Kampfersäure dieselbe Stärke der Ablenkung. Durch Vereinigung der d- und l-Kampfersäure erhält CHAUTARD die inaktive Modifikation.

BERTAGNINI (A. **97** [1856], 248) studierte das Verhalten der Kampfersäure im Organismus und fand, daß sie unverändert durch den Harn ausgeschieden wird usw.

BLUMENAU (A. **67** [1848], 119) erhielt, wenn er nach der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure weiter eindampfte usw., eine kristallinische Säure, die in ihrem Wesen verschieden von der Kampfersäure war.

GERHARDT und LIÈS-BODART (A. **72** [1849], 293) haben kampfersauren Kalk der trocknen Destillation unterworfen und erhielten das Phoron $C_9H_{14}O$, von welchem sie einige Eigenschaften angeben.

Fassen wir die Eigenschaften, welche von der Kampfersäure bis zum Jahre 1830 bekannt geworden waren, zusammen, so ist nur hervorzuheben, daß man sie zwar als besondere Säure erkannt und auch beobachtet hatte, daß sie ein Anhydrid liefert, daß man aber ihre Zusammensetzung noch nicht kannte. BOUILLON-LAGRANGE, BUCHOLZ und KOSEGARTEN stellen fest, daß sie sich in 10—12 Teilen kochenden Wassers löst, BRANDES (Berz. J. **4**, 193) beobachtet: lösl. in 0,89 Tl. Weingeist bei $15{,}5^0$ und in 0,68 Tl. bei $62{,}5^0$. Erst in der nächsten Periode, 1830—1857, erbrachte man zunächst die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_4$, ebenso jene des Anhydrids $C_{10}H_{14}O_3$; der Schmelzpunkt wurde aber, genau so wie in der vorigen Periode, viel zu niedrig, zu $62{,}5^0$, angegeben. Ferner stellten MALAGUTI und LAURENT den sauren Ester und den neutralen Ester dar. WALTER beobachtete die Sulfokampfylsäure. Die Salze der Kampfersäure wurden näher studiert; BOUCHARDAT erkannte im Jahre 1849 die optische Aktivität usw. Einen Einblick in die nähere Konstitution des Moleküls konnte man natürlich noch nicht haben, wenn auch das Kampferamid, das Kampfersäureïmid, die Kampferaminsäure, die Kampferanilsäure, das Kampferanil usw. schon bekannt waren. — Vgl. auch MOITESSIER, A. **120** [1861], 252.

In der nächsten Periode finden ferner TOLLENS und FITTIG (A. **129** [1864], 372) den Schmelzpunkt der Kampfersäure zu 175—178°, nicht wie BRANDES früher angegeben hatte, 62,5°.

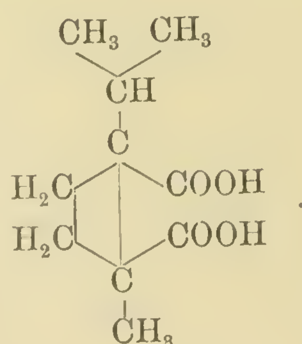
SCHWANERT (A. **128**, 77) erhält bei der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure eine neue Säure, die wahrscheinlich schon BLUMENAU (a. a. O.) in Händen gehabt hat, deren Zusammensetzung jedoch SCHW. zunächst nicht erkennt. Später beschäftigen sich KACHLER (A. **159**, 286; A. **162**, 262), sowie KACHLER und SPITZER (M. **6**, 175) mit dieser Säure und geben ihr die richtige Formel $C_9H_{16}O_6$.

Über die Konstitution der Kampfersäure ist man in dieser Periode zunächst noch zweifelhaft. WEYL (B. **1**, 95) sieht sie für eine Oxyketonsäure an. BERTHELOT (Bl. II, **11** [1869], 106) betrachtet sie wie die Milchsäure als Derivat der Ameisensäure, weil sie sich bei einigen Reaktionen unter Kohlenoxydabgabe zersetzt. — Vgl. ferner HLASIWETZ und GRABOWSKY, A. **145** [1868], 205.

MEYER (B. **3** [1870], 116) sieht dagegen die Kampfersäure als zweibasische Säure an. — WREDEN (A. **163** [1872], 323) kommt zu demselben Resultat, indem er besonderes Gewicht darauf legt, daß die Kampfersäure bei den meisten Reaktionen in Kampfersäureanhydrid übergeht und erst dann CO abspaltet. WR. glaubt ferner eine neue inaktive Modifikation, die Mesokampfersäure, erhalten zu haben, als er Kampfersäure mit Jodwasserstoffsäure auf 150—160° erhitzte usw.; es hat sich jedoch herausgestellt, daß hierbei ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge von d-Kampfer- und l-Isokampfersäure erhalten wurde (ASCHAN, B. **27**, 2009).

Als wichtigstes Ergebnis für die Konstitution der Kampfersäure ist in der Periode 1857—1872 zu verzeichnen, daß man sie endgültig als zweibasische Säure ansieht; in bezug auf die nähere Konstitution der Kampfersäure ist man sich jedoch nicht einig, insofern als man teils annimmt, daß sie cyklischer gesättigter Natur sei, sie aber auch als aliphatische ungesättigte Säure ansieht.

Auch zu Beginn der nächsten Periode, 1872—1887, konnte man sich noch nicht über die Konstitution der Kampfersäure nach dieser Richtung hin einigen. Erst der strikte Nachweis durch KANONNIKOW, daß dem Kampfer eine bicyklische Konstitution zukommt, machte auch den Zweifeln nach dieser Richtung hin ein Ende, so daß man vom Jahre 1883 ab die Kampfersäure als monocyklische Dicarbonsäure ansieht. Aber die weitere Konstitution war noch nicht definitiv festgestellt; man nahm für die Kampfersäure mit KANONNIKOW und BREDT allgemein die Formel an:



Sämtliche übrigen angenommenen Konstitutionsformeln für die Kampfersäure schließen sich eng an die Konstitutionsformel des Kampfers an (vgl. diese).

Erst während der letzten Periode stellte Bredt im Jahre 1893 die heute allgemein anerkannte Kampferformel auf, die auch für die Konstitution der Kampfersäure nur eine eindeutige Auffassung übrig läßt, und zwar diejenige als Trimethyl-(2, 2, 3)-cyklopentandicarbonsäure-(1, 3).

Eine ausführliche Literatur über Kampfersäure usw. finden wir auch von Aschan (Struktur- und stereochemische Studien in der Kampfergruppe [Helsingfors 1895], A. **316** [1901], 196) und „alicyklische Verbindungen“ [1905] zusammengestellt. —

Die gewöhnliche oder d-Kampfersäure wurde, wie erwähnt, zuerst von Kosegarten aus dem Kampfer durch Oxydation mittels Salpetersäure dargestellt. Noyes (Am. **16**, 501) gibt folgende Vorschrift: 150 g Kampfer werden mit 1200 ccm Salpetersäure (d = 1,42) und 800 ccm Wasser 60—65 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann wird abgekühlt, die ausgeschiedene Kampfersäure abfiltriert und zum Filtrate von neuem 250 ccm Salpetersäure und 180 g Kampfer hinzugegeben und 65 Stunden lang auf 100° erhitzt, wiederum filtriert und das Filtrat nochmals mit 400 ccm Salpetersäure und 171 g Kampfer erhitzt. Vgl. auch Wreden (A. **163**, 323) und Maissen (J. **1880**, 880). — Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt selbst bei Siedehitze nur wenig auf Kampfer ein, dagegen entsteht leicht mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung in der Hitze Kampfersäure (Grosser, B. **14**, 2507); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (Kachler, B. **13**, 487) scheint nur wenig Kampfersäure erhalten zu werden, denn die Chromsäure greift letztere schneller an als Salpetersäure und so wird hauptsächlich Kampforonsäure usw gebildet. Die Kampfersäure entsteht auch aus Kampferchinon, HJ und rotem Phosphor bei 150° (Oddo, G. **27**, II, 121), ferner nach Mahla und Tiemann (B. **29**, 2811).

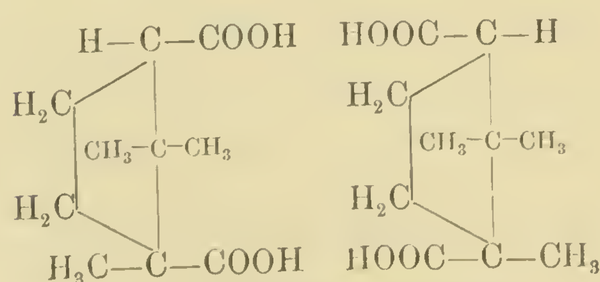
Physik. Eig. der Kampfersäure. Blättchen oder Säulen, monoklin (v. Zepharovich, J. **1877**, 640): Smp. 187° (Fittig, Tollens, A. **129**, 372, Kachler, A. **197**, 92); spez. Gew. 1,193 (Schroeder, B. **13**, 1072); Mol. Verbrennungsw. 1249,7 Kal. (Louginine, A. ch. VI, **18**, 384; **23**, 219), 1243,1 Kal. (Stohmann und Kleber, J. pr. II, **45**, 489); elektr. Leitungsverm. (Ostwald, Ph. Ch. **3**, 402) und Affinitätskonstante K = 0,00229 (Walden, B. **29**, 1700). Rechtsdrehend, das Drehungsvermögen hängt vom Lösungsmittel ab; Hartmann (B. **21**, 223) findet: für eine Lösung von 15 Gewichtsprozenten bei 20°: $[\alpha]_D = 46,66°$ für Essigs., 47,35° für absol. Alkohol, 50,81° für Aceton; es gilt für p-Gewichtsprozente Kampfersäure für die Lösung in absol. Alk. bei 20° die Gleichung $[\alpha]_D = 45,921 + 0,04904 \cdot p$. — Aschan (A. **316**, 217) findet für Kampfersäure in absolutem Alkoh. bei 16,5° und $p = 10,0069$ $[\alpha]_j = +49,7°$. — Mol. Brechungsvermögen = 85,30 (Kanonnikow, J. pr. II, **31**, 349). — Neutralisationswärme (durch 2 Mol. NaOH) = 26,3 Kal. (Berthelot, A. ch. VI, **7**, 198) und = 27,081 Kal. (Gal und Werner, Bl. II, **47**, 163). — Über Azidität der sauren Salze vgl. Smith (Ph. Ch. **25**, 193). — Die Löslichkeit in Wasser beträgt

bei 20° bzw. 30° 6,96 bzw. 8,05 Tl. in 100 Tl. Wasser (JUNGFLEISCH, C. r. **110** [1890], 790). — Vgl. ferner BRÜHL, B. **24** [1891], 3409 und B. und BRAUNSCHWEIG, B. **25** [1892], 1802.

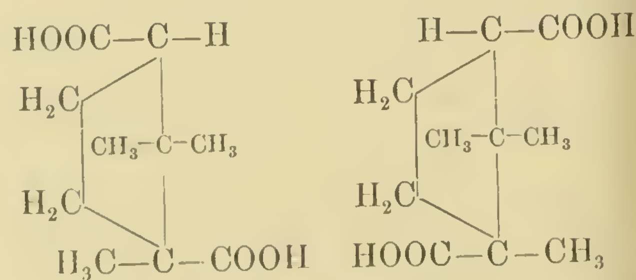
l-Kampfersäure. CHAUTARD (A. **101**, 97; C. r. **56** [1863], 698; A. **127** [1863], 121; J. **1863**, 556) gewinnt durch Oxydation des linksdrehenden Matricariakampfers mit Salpetersäure die l-Kampfersäure, ferner wird diese Säure aus dem l-Borneol des Lavendelöls von JUNGFLEISCH (C. r. **110** [1890], 791) dargestellt: Mol. Verbrennungswärme 1243,9 Kal. (LOUGININE, Ph. Ch. **3**, 47); über die Darstellung der l-Kampfersäure vgl. auch ASCHAN (B. **27**, 2112, 3505): Smp. 187°, spez. Gew. 1,190, Affinitätskonst. K = 0,00228, 100 Tl. Wasser von 20° lösen 6,95 Tl. (WALDEN, B. **29**, 1701); über die Azidität der sauren Salze vgl. SMITH (Ph. Ch. **25**, 193), $[\alpha]_j = -49{,}5^0$ in Alkoh. ($p = 9{,}833$) (vgl. auch ASCHAN, Acta soc. scient. fennice **21** [5], [1895], 49, 150, 187).

Die i-(razemische)-Kampfersäure, p-Kampfersäure, stellt CHAUTARD (A. **127**, 121) dar, indem er gleiche Mengen Rechts- und Links-Kampfersäure vereinigt; sie kristallisiert schwierig. Mol. Verbrennungswärme 1252,3 Kal. (LOUGININE, Ph. Ch. **3**, 47); vgl. ferner ARMSTRONG und TILDEN (B. **12**, 1756) und DEBIERNE (C. r. **128**, 1112); wird ferner durch Oxydation von i-Borneol dargestellt (MARSH und STOCKDALE, Soc. **57**, 964; ASCHAN, B. **27**, 2011); auch HALLER (C. r. **104** [1887], 68; **105** [1887], 68) beschäftigt sich mit der genauen Untersuchung dieser Säure: Smp. 208° (DEBIERNE), 202—203° (A. und T.); spez. Gew. = 1,228, Affinitätskonstante K = 0,00229 (WALDEN, B. **29**, 1700), 100 Tl. Wasser lösen 0,239 Tl. (W.); über die Azidität der sauren Salze vgl. SMITH (Ph. Ch. **25**, 193); mit Hilfe des Cinchoninsalzes läßt sich aus der raz. Kampfersäure d-Kampfersäure gewinnen.

Isokampfersäuren. Das Molekül der Kampfersäure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome; danach müssen 4 optisch aktive Kampfersäuren existieren (vgl. Menthon). Es läßt sich nun bei der Kampfersäure feststellen, in welcher Lage die beiden Carboxylgruppen im Raume an dem Fünfring in der gewöhnlichen d- oder l-Kampfersäure sein müssen; die beiden Carboxylgruppen müssen nämlich in cis-Stellung stehen, da die gewöhnlichen Kampfersäuren leicht ein Anhydrid bilden. In den sog. Isokampfersäuren ist die Stellung der Carboxylgruppen eine cis-trans-Stellung, sie liefern keine eigenen Anhydride. Wir haben demnach folgende vier Kampfersäuren:



d- und l-Kampfersäure
bzw. l- und d-(Carboxyle
stehen in cis-Stellung)



l- und d-Isokampfersäure
bzw. d- und l-(Carboxyle
stehen in trans-Stellung)

Diese vier aktiven Kampfersäuren können zu razemischen Gemischen zusammentreten, so daß aus der d- und l-Kampfersäure die i-Kampfersäure, dagegen aus der d- und l-Isokampfersäure die i-Isokampfersäure entsteht.

l-Isokampfersäure. Bereits WREDEN (A. **163**, 328) erhielt durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bzw. von Salzsäure auf Kampfersäure bei 150—160° usw. eine Säure, welche er als Mesokampfersäure bezeichnete; vgl. auch KACHLER (A. **169**, 179), welcher bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kampfersäure außer Sulfokampfylsäure eine veränderte Kampfersäure erhielt; ferner KACHLER (A. **191**, 146) durch Einwirkung von Salpetersäure; JUNGFLEISCH (B. **6**, 680) durch Erhitzen von Kampfersäure mit Wasser auf 200—220°. FRIEDEL (Bl. II, **22**, 403) hat diese Mesokampfersäure in d-Kampfersäure und l-Isokampfersäure zerlegt und findet Smp. 172,5°, löslich zu 0,38% in Wasser, $[\alpha]_D = -46°$. Hieraus ergibt sich, daß alle Produkte, die man vor FRIEDEL erhalten und welche man als Mesokampfersäure usw. bezeichnet hat, mehr oder weniger Gemenge waren. — ASCHAN (B. **27**, 2001) betont, daß die Isokampfersäure ebenso wie die Kampfersäure als d- und l- und i-Form auftreten kann. — MAHLA und TIEMANN (B. **28**, 2153) erhalten die l-Isokampfersäure beim Schmelzen von d-Kampfersäure mit Ätzkali. — ASCHAN (a. a. O.) gewinnt sie bei der Reduktion von Chlor- oder Bromkampfersäureanhydrid (aus d-Kampfersäure) mittels Zinkstaub und Eisessig. — AUWERS und SCHLEICHER (A. **309**, 343) gewinnen sie durch Verseifung von l-Isokampferanilsäure, welche durch Umlagerung von d-Kampferanilsäure zu gewinnen ist, mit HNO_3. — ASCHAN erhitzt 15 g d-Kampfersäure 4—5 Stunden lang mit 45 ccm Eisessig und 45 ccm konz. Salzsäure auf 170—180°, Smp. 171—172°, spez. Gew. 1,243, Affinitätsk. K = 0,00174, 100 Tl. Wasser lösen bei 20° 0,337 Tl., $[\alpha]_D = -47{,}1°$ in Alk. ($p = 10{,}061$), $= -52{,}4°$ in Aceton ($p = 12{,}789$) (B. **29**, 1701); über die Azidität der sauren Salze vgl. SMITH (Ph. Ch. **25**, 193).

d-Isokampfersäure (ASCHAN, B. **27**, 2002 und WALDEN, B. **29**, 1701) wird analog aus der l-Kampfersäure dargestellt: Smp. 171—172°, spez. Gew. 1,243, Affinitätsk. K = 0,00174, 100 Tl. Wasser lösen 0,357 Tl., $[\alpha]_j = +48{,}6°$ in Alk. ($p = 9{,}884$).

i-Isokampfersäure (ASCHAN, B. **27**, 2003 und WALDEN, B. **29**, 1701) wird dargestellt durch Vereinigung von d- und l-Isokampfersäure oder durch Erhitzen von i-Kampfersäure mit gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure: Smp. 191°, spez. Gew. 1,249, Affinitätskonst. K = 0,00174, 100 Tl. Wasser lösen bei 20° 0,203 Tl.

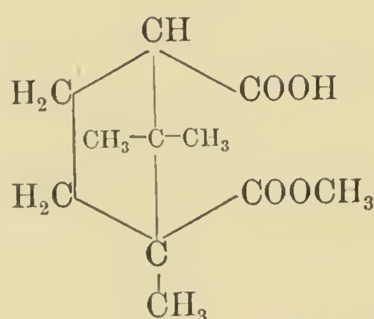
Chem. Eig. der Kampfersäuren. d-Kampfersäure. Über die Elektrolyse von kampfersaurem Kalium vgl. BOURGOIN (J. **1868**, 570). Wird nach WREDEN (A. **187**, 169) Kampfersäure mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt, so entstehen neben CO und CO_2 die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16}. Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 200° soll sich Tetrahydroisoxylol bilden, bei Anwendung noch konzentrierterer Säure Hexahydroisoxylol. Nach GILLE (GMELINS Handb. VII, 1, 411) entsteht beim Erhitzen mit Phosphorsäure auf 175—200°: CO, C_8H_{14}

(Sdp. 119°) und ein bei 250° siedendes Öl (d_{21} = 0,889). Bei der Destillation der Kampfersäure mit Chlorzink soll nach BALLO (A. **197**, 322) Tetrahydroisoxylol usw. gebildet werden. Beim Schmelzen mit Kali entstehen nach HLASIWETZ und GRABOWSKY (A. **145**, 205) Butter- und Pimelinsäure, sowie eine Säure $C_{10}H_{16}O_5$. Kampfersaures Kupfer (MOITESSIER, J. **1866**, 410) bildet bei 200° den Kohlenwasserstoff C_8H_{14}.

Mit Alkoholen vereinigt sich die Kampfersäure nur sehr langsam; MENSCHUTKIN (Ж. **13**, 529) fand bei Versuchen mit Isobutylalkohol, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung nur 0,956 beträgt und daß der Grenzwert erst nach 50stündigem Erhitzen erreicht wird. — Über die Salze vgl. BRANDES (BERZ. J. **4**, 193), KEMPER (J. **1862**, 270; **1864**, 402), MALAGUTI (a. a. O.), HARTMANN (B. **21**, 224), MANNING (Am. **10**, 234) und EDWARDS (Am. **10**, 235).

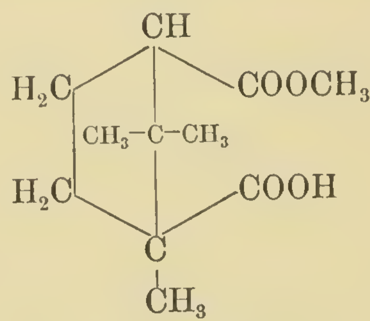
Die Kampfersäure zerfällt beim schnellen Erhitzen im CO_2-Strome sehr wenig; zum größten Teil geht sie unzersetzt über (BRÜHL und BRAUNSCHWEIG, B. **26**, 285). — Über die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff vgl. BERTHELOT (C. r. **126**, 287). Mit Aceton entsteht ein Additionsprodukt $C_{10}H_{16}O_4 + {}^1/_2\, C_3H_6O$: rhombische Tafeln oder Prismen (POPE, Z. Kr. **28**, 128).

Ester der Kampfersäure. Bei den Monoalkylestern, also bei den Alkylestersäuren, haben wir zwei Modifikationen zu unterscheiden, z. B.



al- oder β-Derivat

und



o- oder α-Derivat

Kampfersäureanhydrid gibt mit Alkoholen nur die o-Monoester.

Methylkampfersäure $C_{10}H_{15}O_4CH_3$, al-Methylester. Beim Kochen des al-Methyl-o-Äthylesters oder des Dimethylesters mit alkohol. Kali (BRÜHL und BRAUNSCHWEIG, B. **25**, 1806 und HALLER, C. r. **114**, 1516; Bl. II, **25**, 665); lange Spieße, Smp. 86—87°, $[\alpha]_D = +43°\,55'$. — WEGSCHEIDER (M. **20**, 685) stellt den Ester dar neben dem o-Ester und dem Dimethylester bei Einwirkung von saurem kampfersaurem Kalium auf CH_3J und neben dem o-Ester bei Einwirkung von CH_3ONa auf Kampfersäureanhydrid; lange trimetrische Kristalle (MARSHALL, Soc. **61**, 1094 und OSANN, B. **26**, 289): Sdp.$_{15}$ = 193° (BRÜHL, B. **26**, 289); über elektr. Leitfähigkeit vgl. WALKER (Soc. **61**, 1093), mit sehr verdünnter $CuSO_4$-Lösung entsteht kein Niederschlag, dagegen liefert das NH_4-Salz des Esters mit $AgNO_3$ einen starken Niederschlag. Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazon (FRIEDEL, COMBES, Bl. III, **9**, 29); mit Phenylcarbimid entsteht ein Körper $C_{22}H_{34}O_7$ vom Smp. 62°, $[\alpha]_D = 81°\,27'$.

Der o-Methylester entsteht nach BRAUNSCHWEIG (B. **25**, 1806), LOIR (A. ch. III, **38**, 483) und HALLER (C. r. **115**, 19; B. **25**, Ref. 665) aus Kampfersäure Methylalkohol und HCl: rhombisch-sphenoidische, hemiedrische Tafeln (OSANN, B. **25**, 1808; vgl. auch B. **26**, 286 und MARSHALL, Soc. **61**, 1090): Smp. 77—78°, $Sdp._{21}$ = 223°, $[\alpha]_D$ = + 51° 52'; gibt mit Carbanil einen bei 78° schmelzenden Körper $C_{22}H_{34}O_7$, $[\alpha]_D$ = 49° 20'. — Nach BRÜHL (B. **26**, 285) entsteht der o-Methylester bei 12stündigem Erhitzen von 15 g Kampfersäureanhydrid mit 50 g Holzgeist auf 160°, nach WALKER (Soc. **61**, 1089) und CAZENEUVE (Bl. III, **9**, 93) bildet sich das Natriumsalz bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat mit Kampfersäureanhydrid: Smp. 76°, $Sdp._{15}$ = 198,5°; das Na_4-Salz gibt mit $AgNO_3$ einen geringen Niederschlag, mit $CuSO_4$-Lösung einen stärkeren Niederschlag als der al-Ester, beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 150—160° entsteht das Hydrazid $C_8H_{14}CO_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$, Smp. 119°, $[\alpha]_D$ = + 16° 41'.

Der Dimethylester $C_8H_{14}(COOCH_3)_2$ entsteht aus der Säure mit CH_3OH und HCl (BRÜHL, HALLER); flüssig, $Sdp._{738}$ = 264°, $Sdp._{11}$ = 149,5°, $d_{20/4}$ = 1,0747, Mol. Ref. = 58,08, $[\alpha]_D$ = + 48,16.

o- oder α-Monoäthylester wird gebildet wie der Monomethylester (MALAGUTI, A. ch. II, **44**, 151); vgl. auch FRIEDEL (B. **25**, Ref. 107), BRÜHL (B. **24**, 3409, 3730), ANSCHÜTZ (B. **30**, 2654): $Sdp._{30}$ = 216—219°, d_0 = 1,1139, $d_{20/4}$ = 1,0998, $[\alpha]_D$ = + 39° 11', trimetrische Prismen (BEHRENS, R. **12**, 24), Smp. 46—48° (HOOGEWERFF und VAN DORP, R. **12**, 24), $Sdp._{14}$ = 204° (BRÜHL, B. **26**, 286). — Vgl. auch WALKER (Soc. **63**, 496). Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes bilden sich die Ester der cis- und der cis-trans-Kampfolytsäure $C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$.

Das al- oder β-Derivat bildet sich bei längerem Kochen des Diäthylesters oder des o-Methyl-al-äthylesters mit 2 Mol. alkohol. Kali (BRAUNSCHWEIG, B. **25**, 1802 und FRIEDEL, Bl. II, **25**, 107): rhombisch hemimorphe Tafeln (OSANN, B. **25**, 1802), Smp. 57°. Vgl. ferner ANSCHÜTZ (B. **30**, 2654), sowie FRIEDEL (C. r. **113**, 829), der findet $Sdp._{21}$ = 207—208°, d_0 = 1,1004, $[\alpha]_D$ = + 23,54°. — BRÜHL (B. **26**, 725) findet: $Sdp._{13}$ = 196,5°. — Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entstehen allo-Kampfolytsäureester, allo-Kampfothetinsäureester und allo-Ketodihydrokampfolytsäureester.

al-Methyl-o-Äthylderivat (BRAUNSCHWEIG, B. **25**, 1798) aus dem o-Mono-äthylester mit Natriummethylat und CH_3J: $Sdp._{746}$ = 276,5—277°, $d_{20/4}$ = 1,0548. Mol. Ref. = 62.5, $[\alpha]_D$ = + 38.43°.

o-Methyl-al-Äthylderivat (BRÜHL, B. **25**, 1799), $Sdp._{38}$ = 175°, $Sdp._{747}$ = 278°, $d_{20/4}$ = 1.0647, Mol. Ref. = 62,77, $[\alpha]_D$ = + 45,49°.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ (MALAGUTI, A. ch. II, **64**, 152 und BRÜHL, B. **24**, 3408): Sdp. 285—286°, d_{16} = 1,029, $[\alpha]_D$ = + 37° 42' (FRIEDEL, Bl. II, 25, 107). Vgl. MEYER (B. **3**, 118), ferner BRÜHL (B. **24**, 3728).

Guajakolkampfersäureester (Guakampfol $C_8H_{14}(COO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$ (GROHMANN, Pharm. Ztg. **50**, 158): Smp. 126—127°; beim Kochen mit Natronlauge tritt intensiver Moschusgeruch auf.

Tetrachlordiäthylester $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_3Cl_2)_2$ (MALAGUTI, A. ch. **70**, 360): $d_{14} = 1{,}386$.

Kampforylchlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$ siehe unter MOITESSIER (A. **120**, 252; vgl. FRIEDEL, Bl. II, **50** [1888], 132; MARSH, Chem. N. **60** [1889], 307; WINZER, A. **257** [1890], 299).

Kampfersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}O$ wurde schon frühzeitig dargestellt durch Erhitzen von Kampfersäure (vgl. oben Geschichte); aus letzterer und 1 Mol. PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, A. **87**, 294) oder beim Lösen von Kampfersäure in viel konz. Schwefelsäure (WALTER, a. a. O.); nach ANSCHÜTZ (B. **10**, 1881) durch Kochen von Kampfersäure mit Acetylchlorid oder mit mol. Mengen Essigsäureanhydrid nach MAISSEN (J. **1880**, 881) (vgl. ferner BRÜHL, B. **26**, 285); schließlich nach ODDO und MANUELLI (G. **26**, II, 486) durch Schütteln einer konz. Lösung von kampfersaurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid: rhombisch (MONTGOLFIER, A. ch. V, **14**, 86), Smp. 216—217°, Smp. 220,3—220,8° (BRÜHL, B. **24**, 3410), siedet oberhalb 270° unzersetzt, spez. Gew.$_{20,5}$ = 1,194, Mol.-Verbr. 1262,1 Kal (LOUGININE, A. ch. VI, **18**, 385; **23**, 221), =1252, 3 Kal. (STOHMANN, Ph. Ch. **10**, 419); über die rhomb. Kristalle vgl. v. KRAATZ, ASCHAN, POPE (Z. Kr. **28**, 130): Smp. 220—221° (A.), in Chlorof. inakt., in Benzoll. linksdrehend. Mit $NH_3 \cdot HCl$ + Natriumäthylat entsteht Kampferhydroximsäureanhydrid (LOWRY, Soc. **73**, 1003; ERRERA, Gaz. **24**, II, 336) Beim Eintragen von $AlCl_3$ in eine Chloroforml. des Anhydrids wird CO_2 abgespalten und Isolauronolsäure gebildet (BLANC, C. r. **123**, 749; **124**, 468; **129**, 1019; Bl. III, **23**, 27, 693); vgl. auch LEES und PERKIN (Soc. **79**, 322, 1373), welche ψ-Kampfolakton $C_9H_{14}O_2$ und eine Säure $C_{11}H_{16}O_3$ vom Smp. 255—257° erhalten; vgl. auch LEES und PERKIN (Proc. Nr. **203**), wo sie eine Säure $C_9H_{16}O_2$ vom Smp. 76—77° gewinnen. — Natriumamalgam führt in saurer alkoholischer Lösung das Kampfersäureanhydrid in α-Kampfolid $C_8H_{14}{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ über: Smp. 210—212° (HALLER, C. r. **130** [1896], 376; Bl. III, **15**, 7, 984). α-Kampfolid wurde auch von v. BAEYER und VILLIGER (B. **32** [1899], 3619) durch Einwirkung des CAROschen Reagenses auf Kampfer erhalten neben einem gut kristallisierten Lakton $C_{10}H_{16}O_4$. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kampfersäureanhydrid vgl. FRIEDEL und COMBES (Bl. III, **9**, 5, 27); Einwirkung von RESORCIN s. bei COLLIE (Chem. N. **67**, 297); Einwirkung von KBrO bei ERRERA (Gaz. **24**, II, 348).

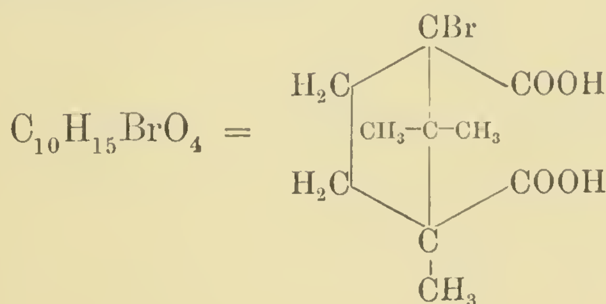
α-Chlorkampfersäure $C_{10}H_{15}ClO_4$. Das Chlorid dieser Säure bildet sich bei 17stündigem Kochen von 1 Tl. Kampfersäure mit 4,5 Tl. PCl_5 (MARSH und GARDNER, Soc. **69**, 81).

α-Chlorkampfersäureanhydrid $C_{10}H_{13}ClO_3$ entsteht beim Eintragen von 1 Tl. Chlorid $C_{10}H_{13}Cl_3O_2$ in 7,5 Tl. kochendes Wasser (MARSH und GARDNER, Soc. **69**, 81): Smp. 233—235°. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht aus ihm l-Isokampfersäure; vgl. ASCHAN (Acta soc. scient. fennicc **21**, 5, 214; C. **1895**, II, 972).

Das Chlorid $C_{10}H_{13}O_2Cl_3$ ist kristallinisch und schmilzt bei 28°, Sdp.$_{11}$ = 145—148° (M. und G.); gibt bei langandauerndem Kochen mit Wasser Kampfansäure.

α-Bromkampfersäure

$C_{10}H_{15}BrO_4$ =



bildet sich nach Kipping (Soc. **69** [1896], 61; vgl. Perkin, Soc. **73**, 815) beim kurzen Erwärmen des zugehörigen Bromids mit wenig Salpetersäure (1,42) auf 100°: Smp. 195—196°; bei längerem Kochen mit Wasser, schneller mit Soda, bildet sich HBr und Kampfansäure, außerdem entsteht Lauronolsäure (Aschan, B. **27**, 2116, 3305); beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$. —

Das Bromkampfersäurechlorid bildet sich beim Erhitzen von Kampfersäurechlorid mit Brom (Bredt, B. **28**, 319, Anm.): Sdp.$_{15}$ = 175°.

Bromkampfersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ entsteht nach Wreden, wenn man Kampfersäure oder deren Anhydrid mit Brom im Rohr erhitzt (Wr., A. **163**, 330; Fittig und Woringer, A. **227**, 1; vgl. v. Rudzinsky, Inaug. Diss. Würzburg 1879, Reyher, Inaug. Diss. Leipzig 1891; Rupe und Maull, B. **26**, 1200); zunächst bilden sich Additionsprodukte $C_{10}H_{16}$· O_4Br_2 bzw. $C_{10}H_{14}O_3Br_2$. Aschan (B. **26**, 1639; **27**, 2112) erhält es aus l-Isokampfersäure und Brom neben einer bromierten Säure vom Smp. 196°. Derselbe Forscher (B. **27**, 3505) erwärmt ein Gemisch von 50 g d-Kampfersäure und 102 g PCl_5 2—3 Stunden lang auf 100°, fügt nach dem Erkalten 44 g trocknes Brom hinzu und erwärmt noch ca. 3 Stunden bis zum schwachen Sieden usw.; trimetrisch (Grünling, A. **227**, 3), Smp. 215°. Bromkampfersäureanhydrid geht beim Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam in das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ der *α*-Oxykampfersäure über. $[\alpha]_j = -21{,}1°$ in Chloroform; bei 2½ stündigem Kochen mit wäßriger Sodalösung entstehen Kampfansäure und wenig Lauronolsäure (vgl. auch Bredt, B. **27**, 2097), bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bildet sich l-Isokampfersäure (Aschan). — Über die Einwirkung von Basen auf Bromkampfersäureanhydrid siehe Auwers (A. **292**, 225).

Kampforylsuperoxyd $C_{10}H_{14}O_4$ (?) entsteht aus Kampfersäureanhydrid und Bariumsuperoxyd (Brodie, A. **129**, 284; vgl. dagegen Kingzett, Soc. **43**, 93), ferner aus Kampfersäurechlorid und Natriumsuperoxydhydrat (Vanino und Thiele, B. **29**, 1728).

Chem. Eig. der l-Kampfersäure. Das l-Kampfersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ zeigt den Smp. 220—221°, ist optisch inaktiv in Chloroformlösung, rechtsdrehend in Benzollösung. — Das Chlorkampfersäureanhydrid $C_{10}H_{13}ClO_3$ hat den Smp. 234°, $[\alpha]_D = +15{,}1°$; das Bromkampfersäure-

anhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ bildet rhombische Kristalle vom Smp. 216°, $[\alpha]_j = +21,6°$ (Aschan, Acta usw. **21**, V, 203, 218).

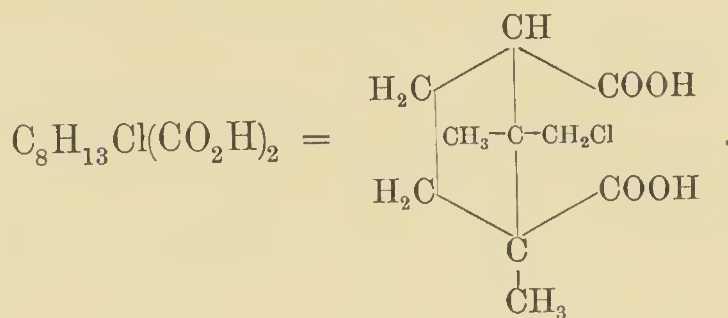
Chem. Eig. der i-Kampfersäure (razemisch). Der Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ (Chautard, A. **127**, 124): Sdp. 270—275°, $d_{15} = 1,03$. Das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ schmilzt bei 221°. Der o-Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4$ schmilzt bei 69—70°, das al-Derivat bei 95—96° (Aschan, B. **27**, 2011). — Das Chlorkampfersäureanhydrid $C_{10}H_{13}ClO_3$ schmilzt bei 234°, das Bromkampfersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ bei 216°.

Über die **Chem. Eig. der Isokampfersäuren** vgl. oben die angegebene Literatur bei den physik. Eig. usw. Ein Monoäthylester $C_{10}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5$ (α-Derivat) stellte Friedel (B. **25**, Ref. 107) dar: Smp. 75°, $Sdp._{18-20} = 195—197°$, $d = 1,1156$, $[\alpha]_D = -49° 31'$. Das β-Derivat bildet ein dickes Öl. — Der Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ zeigt: $Sdp._{25-28} = 165°$, $d = 1,0473$, $[\alpha]_D = -48° 32'$. — Vgl. Aschan (B. **27**, 2003 und Acta soc. scient. **21**, 157), sowie Haller (C. r. **113**, 831) und Walker und Wood (Soc. **77**, 388).

Von sonstigen Derivaten der Kampfersäuren, wobei gewöhnlich die d-Kampfersäure gemeint ist, sind zu erwähnen:

π-Halogenkampfersäuren. Bei den bisher besprochenen Halogenkampfersäuren dürfte das Halogen in den meisten Fällen das tertiäre H-Atom ersetzt haben, wobei α-Halogenkampfersäuren entstehen; es existieren aber auch Kampfersäuren und Derivate, welche ein Wasserstoffatom in einer der beiden Methylgruppen, die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, ersetzt enthalten.

Aktive π-Chlorkampfersäure



Lapworth und Kipping (Soc. **71**, 15) erhalten sie beim Erhitzen des Sulfokampfersäureanhydrochlorids $SO_2Cl \cdot C_8H_{13}{<}^{CO}_{CO}{>}O = C_{10}H_{13}ClO_3 + SO_2$; das rohe Anhydrid wird zur Umwandlung in die Säure ½ Stunde lang mit Salpetersäure und etwas Essigsäure erhitzt, usw.: Smp. 205°. — Das Anhydrid $C_{10}H_{13}ClO_3$ schmilzt bei 193—197°.

Die i-π-Chlorkampfersäure (Kipping und Pope, Soc. **71**, 967) schmilzt bei 194—195°, ihr Anhydrid $C_{10}H_{13}ClO_3$ bei 193—194°.

Die aktive π-Bromkampfersäure $C_{10}H_{15}BrO_4$ (Kipping, Soc. **75**, 128) wird erhalten, wenn man 40 g α-π-Dibromkampfer mit 300 g Salpetersäure usw. zum Kochen erhitzt; vgl. auch K., Soc. **69**, 924; das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Sulfokampfersäureanhydrobromid (Lapworth und Kipping, Soc. **71**, 12). Die freie Säure schmilzt bei 216—217°,

$[\alpha]_D = + 40,8^0$. Beim Erwärmen mit verd. Sodalösung entsteht aus ihr zunächst trans-π-Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$, während sich beim Erhitzen mit Chinolin auf 170° cis-π-Kampfansäure bildet. — Der Dimethylester $C_{10}H_{13}BrO_4(CH_3)_2$ schmilzt bei 114—115°. — Das Anhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ (K., Soc. **69**, 927 und K. und POPE, Soc. **71**, 970 und Z. Kr. **31**, 118) ist monoklin und schmilzt bei 155—156°.

Die i-π-Bromkampfersäure $C_8H_{13}Br(COOH)_2$ (K. und P., Soc. **71**, 969) schmilzt bei 203—204°. — Das Anhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ (K. und P., Soc. **71**, 970) schmilzt bei 155—156°.

Als π-w-Dibromkampfersäure $C_{10}H_{14}Br_2O_4$ bezeichnet KIPPING (Soc. **75**, 133) die Säure, die er durch Erwärmen des Anhydrids mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade erhält: Smp. 210°. — Das Anhydrid $C_{10}H_{12}Br_2O_3$ gewinnt K. durch Behandlung eines Gemenges von π-Bromkampfersäure mit $^1/_{10}$ Tl. eines Gemenges von amorphem P und Br unter Erwärmung usw.: Smp. 209—210°, $[\alpha]_D = -31,2^0$. Durch Kochen mit Wasser usw. geht die Verbindung in π-Bromkampfansäure über, durch Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilauge usw. entsteht Hydroxy-cis-π-kampfansäure bzw. Dihydroxykampfersäure. — Wahrscheinlich stehen nach diesen Reaktionen zu urteilen die beiden Bromatome in α- und in π-Stellung. — π-Brom-w-chlorkampfersäure $C_8H_{12}ClBr(CO_2H)_2$ gewinnt K. durch Behandlung des Anhydrids mit konz. Salpetersäure: Smp. 197°. — π-Brom-w-chlorkampfersäureanhydrid $C_8H_{12}\cdot ClBr{<}^{CO}_{CO}{>}O$ bildet sich nach K. beim Behandeln von π-Bromkampfersäure mit PCl_5 und Einleiten von Cl bei 100°: Smp. 214—215°, $[\alpha]_D = -26,1^0$.

Als **Pseudokampfersäure** $C_{10}H_{16}O_4$ bezeichnen CROSSLEY und PERKIN (Soc. **73**, 39) eine Säure, die beim Schmelzen von Kampfersäure mit Ätznatron entsteht: sie schmilzt bei 119—120° und gibt keine Sulfonsäuren. — Das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ schmilzt bei 53—54°.

Ammoniakabkömmlinge der Kampfersäure.

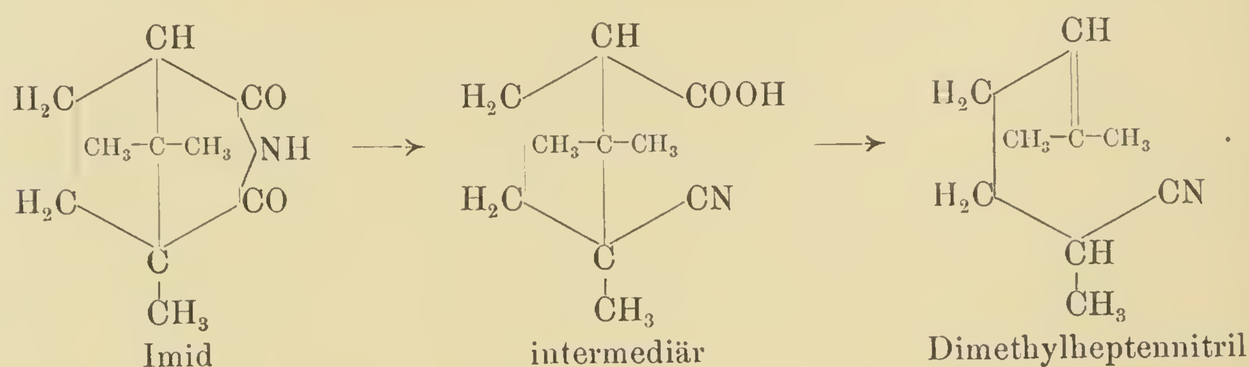
Das Diamid der Kampfersäure $C_8H_{14}(CO\cdot NH_2)_2$ (vgl. LAURENT, J. pr. **27** [1842], 314; und Rev. scientif. **10**, 123) (MOITESSIER, A. **120** [1861], 253), aus Kampfersäurechlorid und Ammoniakgas (vgl. ERRERA, G. **24**, II, 349); WINZER (A. **257**, 307) erhält es aus Kampferylmalonsäureester und NH_3: Smp. 192—193°.

Das ab-Dimethylderivat $C_8H_{12}(CO\cdot NHCH_3)_2$ (HOOGEWERFF und VAN DORP, R. **12**, 16) zeigt Smp. 244—247°.

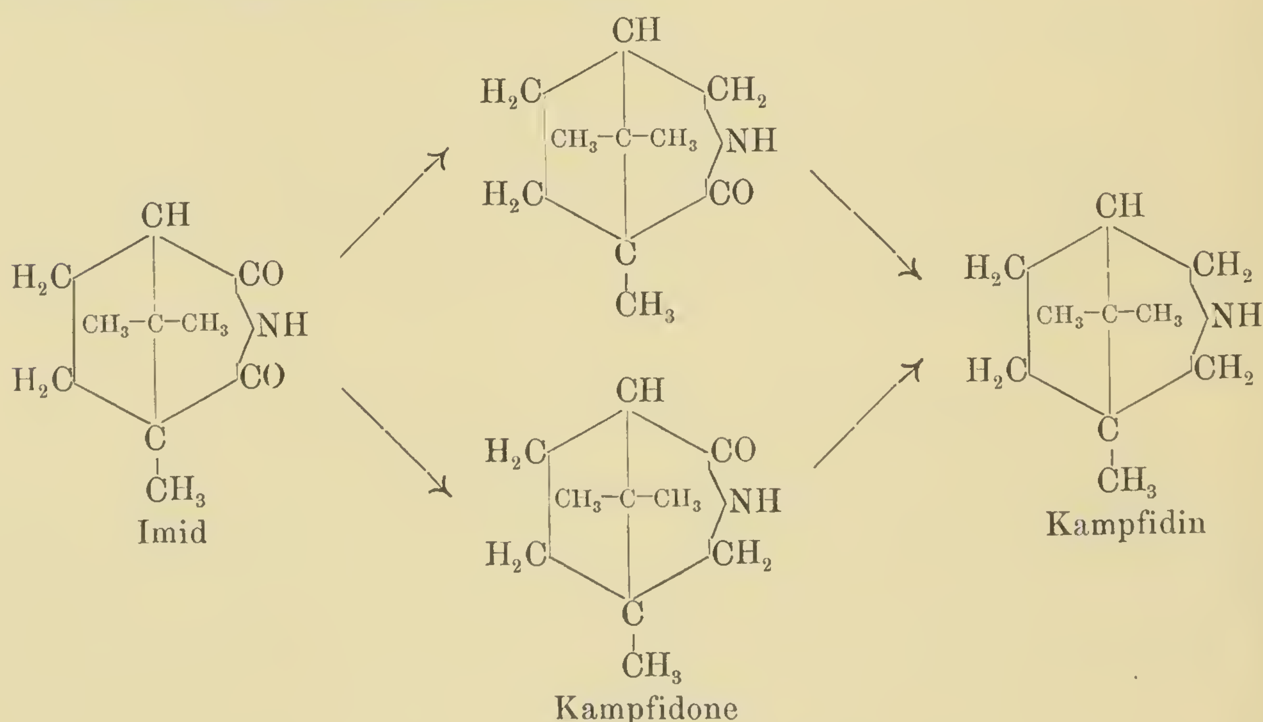
Das Diamid der Kampfersäure zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und das

Imid der Kampfersäure $C_8H_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}NH$ (LAURENT, C. r. **1845**, 147; A. **60**, 329). Auch BERZELIUS (FEHLING, Handwört. **2**, 380) scheint es in

unreinem Zustande durch Destillation des kampferaminsauren Ammoniums gewonnen zu haben. GUARESCHI (Bl. II, **49**, 299) erhitzt Kampfersäure mit Harnstoff usw. ANGELI (B. **26**, 58) erwärmt Isonitrosokampfer mit Vitriolöl, CLAISEN und MANASSE (A. **274**, 81) desgl. mit rauchender HCl; WINZER (A. **257**, 298) stellt es dar aus Kampferylmalonsäure mit Ammoniak, TAFEL und ECKSTEIN (B. **34** [1901], 3277) durch Erhitzen von Kampfersäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak usw. auf 160°; BREDT und WORNAST (A. **328** [1903], 338) erhalten es in bester Ausbeute durch Destillation von Kampfersäure im Ammoniakstrom; Smp. 243—244°. Durch trockne Destillation mit Kalk entsteht aus ihm, ev. unter intermediärer Bildung von β-Kampfernitrilsäure, das Dimethylheptennitril $C_9H_{15}N$:



T. und E. (B. **34**, 3274) reduzieren das Imid auf elektrolytischem Wege und gewinnen, indem sie allmählich den Carboxylsauerstoff durch Wasserstoff ersetzen, drei Reduktionsprodukte:



Die beiden Kampfidone lassen sich durch die Pikrate trennen, von denen das des α-Kampfidons in Wasser schwerer als das isomere löslich ist. Das α-Kampfidon $C_{10}H_{17}ON$: Sdp. 295°, Smp. 230—232°, $[\alpha]_D = -37{,}2°$. Das β-Kampfidon $C_{10}H_{17}ON + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 225°, $[\alpha]_D = +66{,}5°$ (10%ige Benzoll.). Das Kampfidin $C_{10}H_{19}N$: Sdp. 209°, Smp. 186°, $[\alpha]_D = +23{,}90°$ (10%ige Benzoll.), färbt im Dampfstrom Fichtenspan

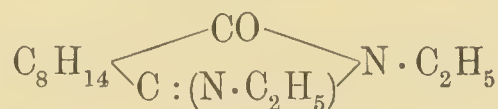
intensiv gelb; das Nitrat $C_{10}H_{19}N \cdot HNO_3$ schmilzt bei 199°, die Acetylverbindung $C_{10}H_{18}N \cdot CO \cdot CH_3$ siedet bei 290—291° und schmilzt zwischen 30 und 40°, der Phenylthioharnstoff $C_{10}H_{18}N \cdot CSNH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 142—145°. — Zur Kenntnis der Kampfidone siehe die Arbeit von Tafel und Bublitz (B. **38**, 3806).

Oddo und Leonardi (G. **26**, I, 423) erwärmen zur Darstellung des Kampfersäureïmids α-Kampferaminsäure mit Vitriolöl auf 100°. — Noyes (Am. **16**, 502) leitet NH_3 in eine Lösung von Kampfersäureanhydrid in Alkohol usw. — Hoogewerff und van Dorp (R. **12**, 12) finden für das Imid den Sdp. 300°. — Mit Salzsäure entstehen zwei Imidhydrochloride $C_8H_{14}\langle{}^{C:NH \cdot HCl}_{CO}\rangle O$ 1. das α-Derivat (H. und van D., R. **14**, 261 und Oddo und Leonardi, G. **26**, I, 415) schmilzt bei 156—158°, 2. das β-Derivat, liefert mit Ammoniak Dihydrocyankampfolytsäure, während aus dem α-Derivat Cyanlauronsäure entsteht.

Das Kampfersäuremethylimid $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(CH_3)$ (H. u. van D., R. **12**, 13): Smp. 40—42°, liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge β-Kampfermethylaminsäure. — Kampfersäuremethylisoimid $C_8H_{14}\langle{}^{C:N(CH_3)}_{CO}\rangle O$. Je nachdem die $N(CH_3)$-Gruppe an das tertiäre Kohlenstoffatom oder an das quaternäre Kohlenstoffatom im Fünfring gebunden ist, unterscheidet man wie bei obigem Hydrochlorid zwei Derivate: 1. das α-Methylisoimid ($:N \cdot CH_3 = \alpha$) (H. und van D., R. **12**, 15): Smp. 134—136°, geht schon mit kaltem Wasser in α-Kampfermethylaminsäure über. Das β-Methylisoimid ($:N \cdot CH_3 = \beta$) (H. und van D., R. **14**, 269) schmilzt bei 85—86,5° und siedet bei 255—258°.

Das Kampfersäureäthylimid $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(C_2H_5)$ (Wallach und Kamensky, A. **214**, 247): Smp. 47—48°, Sdp. 271—273°.

Über das Kampferäthylimid-äthylimidin



$C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:(N \cdot C_2H_5)}\rangle N \cdot C_2H_5$

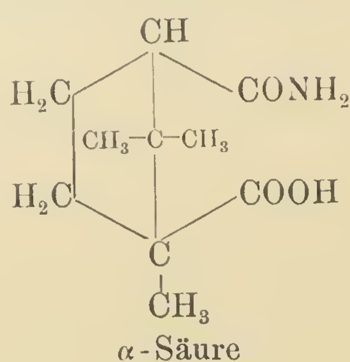
vgl. W. und K., (a. a. O.).

Kampfersäureäthylisoimid $C_8H_{14}\langle{}^{C:N \cdot C_2H_5}_{CO}\rangle O$: Smp. 80—82° (H. und van D., R. **12**, 17).

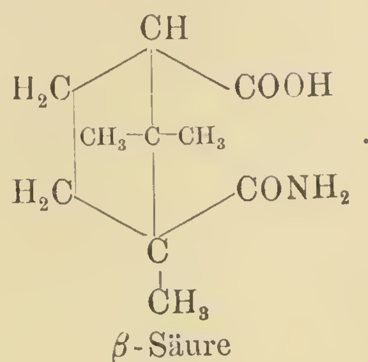
Das Kampfersäureallylimid $C_{10}H_{14}O_2 \cdot N \cdot C_3H_5$ stellt Moine (J. **1886**, 559) dar: Smp. 48—49°.

Den Kampferimidoessigester $C_{10}H_{14}O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ gewinnen Haller und Arth (J. **1887**, 1606); Smp. 86°.

Kampferaminsäuren $C_8H_{14}(CO \cdot NH_2) \cdot COOH$:

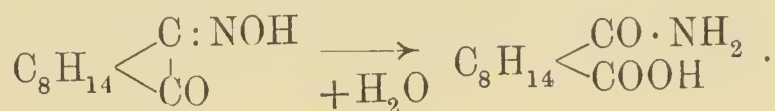


α-Säure



β-Säure

Die α-Säure erhielt bereits LAURENT (C. r. **1845**, 141; A. **60** [1846], 326), als er in eine alkohol. Lösung von Kampfersäureanhydrid Ammoniak einleitete. CLAISEN und MANASSE (A. **274** [1893], 78) gewannen sie durch Erwärmen von Isonitrosokampfer mit rauchender Salzsäure:



$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NOH\\ |\\ CO\end{matrix} \xrightarrow[+H_2O]{} C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \cdot NH_2\\ COOH\end{matrix} .$$

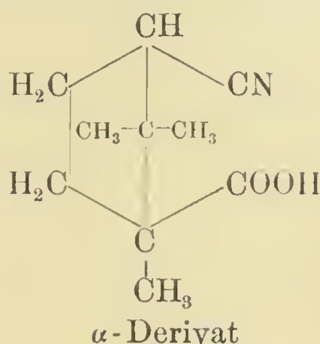
AUWERS und SCHNELL (B. **26** [1893], 1522), sowie HOOGEWERFF u. VAN DORP (R. **14**, 259; C. **1896**, I, 156) lassen konz. wäßriges Ammoniak auf Kampfersäureanhydrid einwirken: Smp. 176—177°, $[\alpha]_D = + 45°$. Durch Kochen der α-Kampferaminsäure mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht nach H. und VAN D. das α-Kampfersäureïsoimid $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NH \cdot HCl\\ >O\\ CO\end{matrix}$ (vgl. oben). — Der Methylester $C_8H_{14}<\begin{matrix}CONH_2\\ COOCH_3\end{matrix}$ (NOYES, Am. **16**, 308 u. VAN DER MEULEN, R. **15**, 331) schmilzt bei 152—153°.

Die β-Kampferaminsäure (NOYES, Am. **16**, 310, 503 und H. und VAN D., R. **14**, 265) entsteht beim Erwärmen von 25 g Kampfersäureïmid mit 80 ccm 15%iger Natronlauge 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade, Smp. 180—181°, $[\alpha]_D = + 60°$ (alkohol. Lösung). Mit Acetylchlorid liefert sie das β-Kampfersäureisoïmid-hydrochlorid. — Der Methylester $C_{10}H_{16}O_3N \cdot CH_3$ (VAN DER MEULEN, R. **15**, 333) schmilzt bei 138—142°. — Der Äthylester $C_{10}H_{16}O_3N \cdot C_2H_5$ (v. d. M., R. **15**, 334 und H. u. v. D., R. **15**, 328) schmilzt bei 94°. — Nach BREDT und WORNAST (A. **328** [1903], 346) gehen sowohl die α-, als auch die β-Kampferaminsäure, indem sie intermediär Kampfersäureimid bilden, bei der trocknen Destillation mit Kalk in Dimethylheptennitril (s. oben) über.

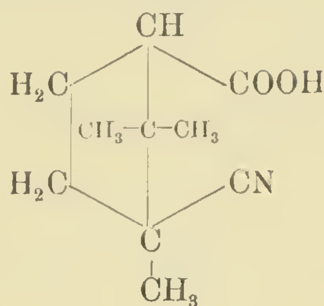
Kampfermethylaminsäure $C_8H_{14}(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. 1. α-Amidderivat ($CO_2H$ in β-Stellung) (AUWERS und SCHNELL, B. **26**, 1523): Smp. 225°. Der Methylester $C_{12}H_{21}O_3N$ (VAN DER MEULEN, R. **15**, 332) schmilzt bei 135—136°, 2. β-Derivat (CO_2H in α-Stellung) (H. und v. D., R. **14**, 268): Smp. 177—178°. — Der Methylester $C_{12}H_{21}O_3N$ (v. d. M. R. **15**, 335) schmilzt bei 68°.

α-Kampferdimethylaminsäure $C_8H_{14}(CO_2H) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (AUWERS und SCHNELL, B. **26**, 1524): Smp. 186—187°.

Kampfernitrilsäuren $C_{10}H_{16}O_2$: α- und β-Derivat



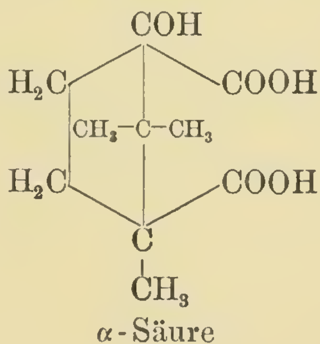
α-Derivat



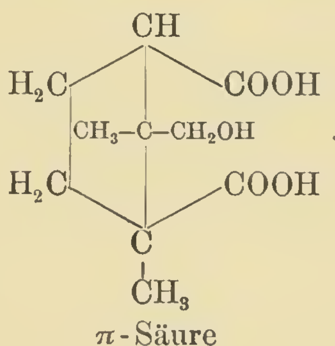
werden durch Wasserentziehung aus den entsprechenden Kampferaminsäuren gewonnen (H. und v. D., R. **14**, 252; Haller und Minguin, C. r. **123**, 216; Oddo und Leonardi, G. **26**, I, 409; Tiemann, Lemme und Kerschbaum, B. **33**, 2953). — Über d-Kampferanilsäure usw. siehe Haller (C. r. **116**, 122), sowie Auwers (A. **309**, 341).

Oxykampfersäuren und ihre Laktone (Kampfansäuren).

Je nachdem wir Wasserstoff in der Kampfersäure durch Hydroxyl ersetzen, kommen wir zu verschiedenen Oxysäuren; a priori ist die Existenz von fünf chemisch verschiedenen Oxysäuren möglich, von denen jedoch nur die α- und π-Oxykampfersäure näher studiert sind:



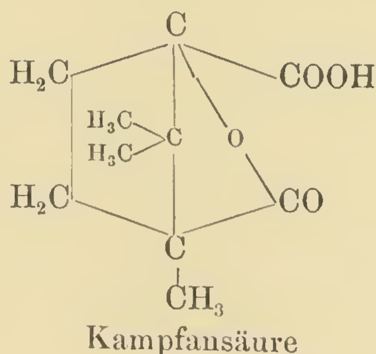
α-Säure



π-Säure

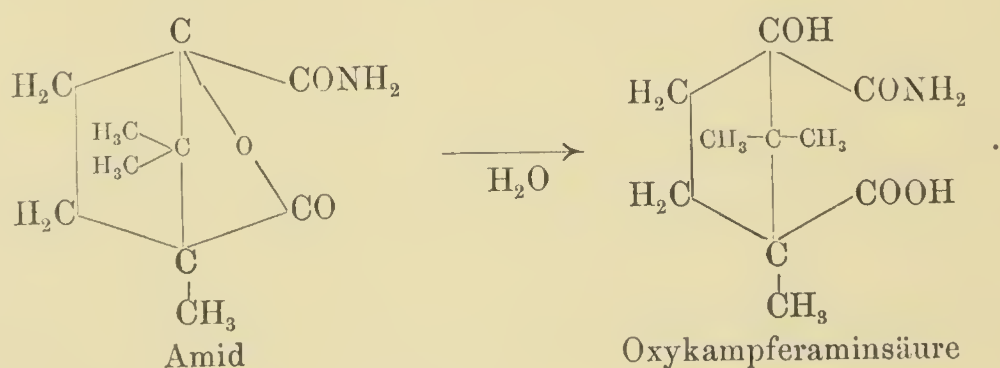
Es ist ohne weiteres klar, daß von diesen Säuren stereoisomere Formen existieren können. Zu den Kampfansäuren, den zugehörigen Laktonen, ist zu bemerken, daß die α-Säure nur ein γ-Lakton, dagegen die π-Säure zwei γ-Laktone bilden kann.

Die freie α-Oxykampfersäure $C_{10}H_{16}O_5$ ist nicht beständig und geht in ihr Lakton, die gewöhnliche Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$ über.



Kampfansäure

Über ihre Konstitution siehe BREDT (B. **26**, 3049) und LAPWORTH u. LENTON (Soc. **79**, 1284). Die l-Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$ (KACHLER, A. **162** [1872], 264; WREDEN, A. **163**, 330; FITTIG und WORINGER, A. **227**, 1; ROSER, B. **18**, 3112; REYHER, Diss. Leipzig **1891**; RUPE und MAULL, B. **26**, 1201; ASCHAN, B. **27**, 2112, 3504; A. **290**, 187), entsteht durch Erhitzen von Bromkampfersäureanhydrid mit Wasser (WREDEN), aus Kampfolsäure mit feuchtem Brom bei 100° (KACHLER), bei der Oxydation von Kampfer mit HNO_3 (ROSER), durch Erhitzen von Bromkampfersäureanhydrid mit Kaliumacetat in Eisessig (ASCHAN, Acta soc. scient. fenn. **21**, V, 221): monokline Prismen (GRÜNLING, A. **227**, 4), Smp. 201°, $[\alpha]_j =$ $-7{,}15°$ (alkohol. Lösung, $p = 9{,}8$), einbasisch. Zerfällt beim Destillieren im CO_2-Strom in Lauronolsäure, Kampfolakton und Lauronen C_8H_{14}, beim Schmelzen im CO_2-Strom entsteht Lauronolsäure und Kampfolen (FITTIG und WORINGER, A. **227**, 1; ASCHAN, A. **290**, 185 und RUPE und MAULL, B. **26**, 1202); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch bildet sich Kampforonsäure, beim Destillieren des Ca-Salzes erhält man einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Sdp. 119°), der auch aus Kampfersäure und HJ erhalten wird. — Der Äthylester $C_{10}H_{13}O_4 \cdot C_2H_5$ (WREDEN) entsteht aus Bromkampfersäureanhydrid und Alkohol bei 150° usw., oder man kocht nach AUWERS und SCHNELL (B. **26**, 1526) eine alkoholische Lösung von Bromkampfersäureanhydrid 2 Stunden lang mit etwas KCN und Wasser: Smp. 62°, Sdp. 195—196°. Er liefert mit wäßrigem Ammoniak Kampfansäureamid vom Smp. 208°. Das Methylamid $C_9H_{13}O_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ schmilzt bei 133°, das Anilid $C_9H_{13}O_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bei 126°, das Phenylhydrazid $C_9H_{13}O_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ bei 193°. Kocht man das Amid kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge, so findet Aufspaltung des Laktonringes statt unter Bildung von Oxykampferaminsäure (WREDENS Amidokampfersäure, A. **163**, 340): Smp. 155—156°:



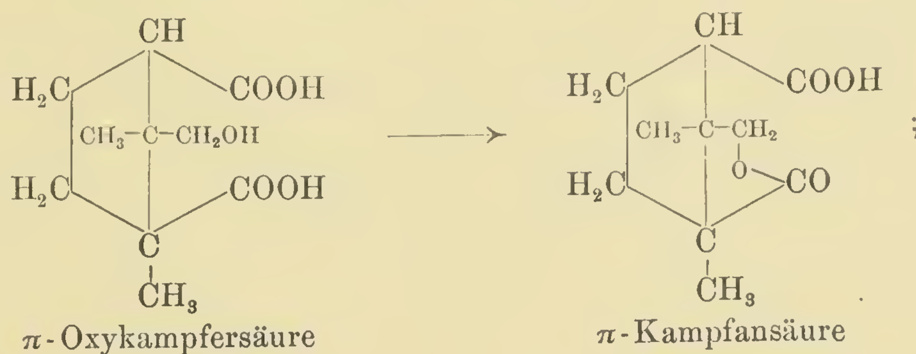
Amid Oxykampferaminsäure

Oxykampfermethylaminsäure siehe bei AUWERS und SCHNELL (B. **26**, 1526); Oxykampferanilsäure bei RUPE u. MAULL (B. **26**, 1201).

Die d-Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$ bildet sich aus rechtsdrehendem Bromkampfersäureanhydrid mit Kaliumacetat und Eisessig (ASCHAN): Smp. 200°, $[\alpha]_j = +7°$ (alkohol. Lös., $p = 10{,}0$).

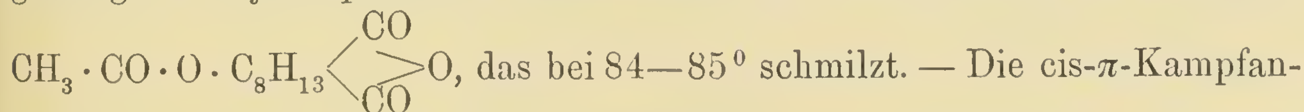
Die i-Kampfansäure (ASCHAN), aus i-Bromkampfersäureanhydrid usw., schmilzt bei 201—202°.

π-Kampfansäuren. Es hat den Anschein, als ob von den beiden theoretisch möglichen *π*-Oxysäuren bzw. den zugehörigen Laktonen, den *π*-Kampfansäuren, nur folgende bekannt ist:



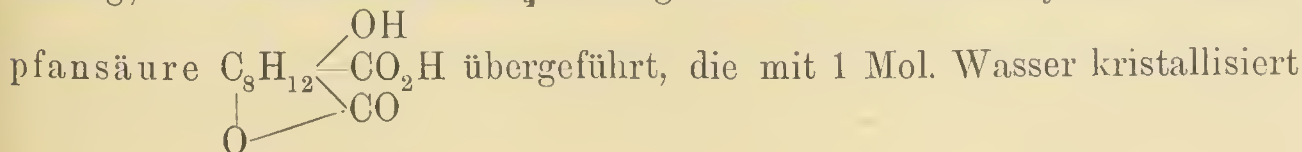
π-Oxykampfersäure *π*-Kampfansäure

dagegen scheint die Laktonbildung nach der anderen Carboxyl-(α-)Gruppe nicht einzutreten, wenigstens wird die Isomerie der beiden existierenden *π*-Kampfansäuren von den englischen Forschern durch Stereoisomerie erklärt, welche bedingt sei durch die cis- und trans-Stellung der Carboxyl- und der an C_1 gebundenen Methylgruppe. — Kocht man das Natriumsalz der *π*-Bromkampfersäure, so entsteht das Natriumsalz der *π*-Kampfansäure; diese schmilzt bei 164—165° und liefert mit wäßrigen Alkalien gekocht die trans-*π*-Oxykampfersäure $C_8H_{13}(OH)(CO_2H)_2$ mit Smp. 130 bis 131°. Letztere ist ziemlich beständig, spaltet aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser ab, wobei sich jedoch nicht die ursprüngliche Kampfansäure zurückbildet, sondern es entsteht die cis-*π*-Kampfansäure $C_{10}H_{14}O_4$, welche auch bei der Destillation der trans-*π*-Kampfansäure, ferner durch Kochen der *π*-Bromkampfersäure mit Chinolin gebildet wird: der Smp. der cis-*π*-Kampfansäure liegt gegen 226°. — Nach Kipping (Soc. **69** [1896], 918) sind die Verhältnisse analoge wie z. B. bei dem Übergang der d-Kampfersäure in die l-Isokampfersäure, indem die Carboxylgruppe den Platz wechselt; ferner soll sich nach ihm die cis-*π*-Kampfansäure von der l-Isokampfersäure ableiten, da die trans-*π*-Kampfansäure als ein Derivat der d-Kampfersäure zu betrachten ist; denn die zugehörige *π*-Oxykampfersäure liefert leicht mit Acetylchlorid ein Anhydrid

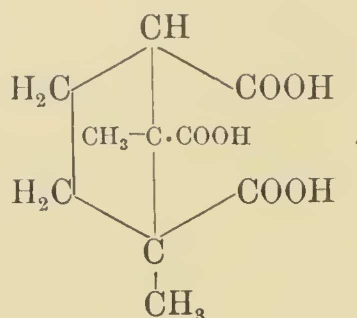

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{13}\langle {}^{CO}_{CO} \rangle O$, das bei 84—85° schmilzt. — Die cis-*π*-Kampfansäure wird erst beim Kochen mit Natronlauge aufgespalten zur cis-*π*-Oxykampfersäure, die jedoch sehr unbeständig ist und sehr leicht in die Laktonsäure wieder übergeht.

Mahla und Tiemann (B. **28**, 2154) erhalten bei der Oxydation der Kampfersäure ebenfalls Kampfansäure (vgl. Bredt, B. **18**, 2989 und Balbiano, Rend. Acc. Lincei **1893**, II, 240).

Wird die cis-*π*-Kampfansäure oxydiert, so ist sie verhältnismäßig beständig; von siedender $KMnO_4$-Lösung wird sie in eine Oxy-cis-*π*-kampfansäure


C_8H_{12} (OH, CO_2H, CO—O) übergeführt, die mit 1 Mol. Wasser kristallisiert

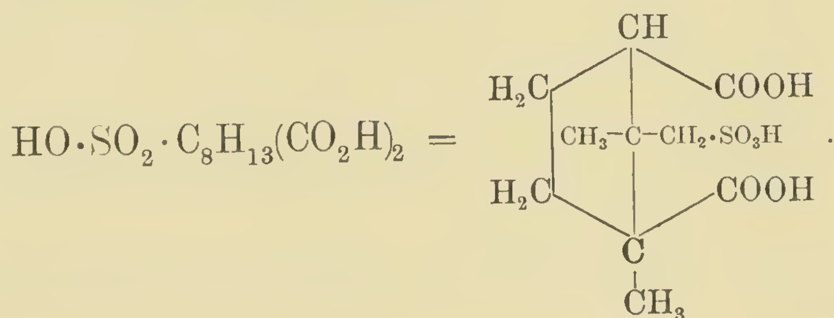
und bei 264—265° schmilzt. — Die trans-π-Kampfansäure wird von Salpetersäure leicht oxydiert, wobei die dreibasische trans-Kampfotricarbonsäure $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, Smp. 195—196°, entsteht:



Aus trans-π-Kampfotricarbonsäure entsteht mit Acetylchlorid eine Anhydridsäure $HO_2C \cdot C_7H_{11}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ vom Smp. 253—254°. Die cis-π-Kampfotricarbonsäure entsteht aus der trans-Säure beim Schmelzen mit Alkalien oder durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 usw.: Smp. 167°. Ihre Anhydrosäure $HO_2C \cdot C_7H_{11}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ schmilzt bei 220—221°.

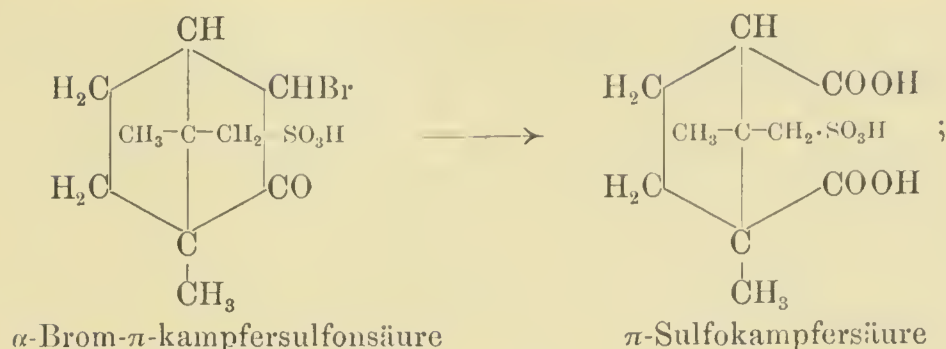
Die Eigenschaft dieser Tricarbonsäuren, daß sie nämlich beim Schmelzen keine CO_2 abspalten, ist wichtig für den Beweis der π-Stellung, denn 1. muß das Halogen bzw. das Hydroxyl bei den π-Derivaten in eine der Methylgruppen eintreten, da sonst kein Carboxyl entstehen könnte; die Methylgruppe kann nicht die an C_1 gebundene sein, da sonst die beiden Carboxylgruppen an ein und dasselbe C-Atom gebunden sein müßten und sich beim Schmelzen der Säure CO_2 entwickeln würde. Hiernach ist die π-Stellung die oben angenommene in einer der an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppen. —

π-Sulfokampfersäure



Läßt man Schwefelsäure auf Kampfersäure einwirken, so könnte man annehmen, daß analog dem Verlauf der Einwirkung von H_2SO_4 auf Kampfer Sulfonsäuren gebildet werden; zweifellos hat diese Einwirkung auch primär statt, jedoch scheinen die entstehenden Produkte nicht beständig zu sein. Es existiert eine

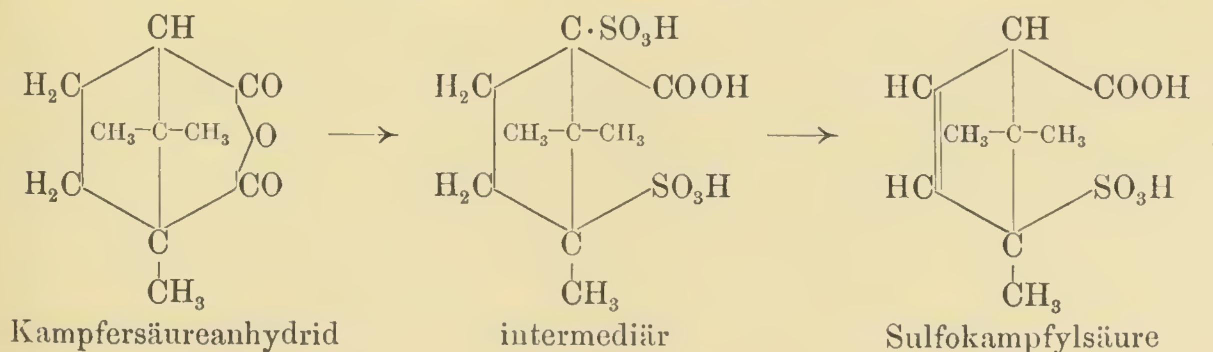
π-Sulfokampfersäure $C_{10}H_{16}O_7S$, welche nach Lapworth und Kipping (Soc. 71 [1897], 1) durch Oxydation von α-bromkampfersulfonsaurem Ammonium mit ammoniakalischer Permanganatlösung entsteht:



α-Brom-π-kampfersulfonsäure π-Sulfokampfersäure

sie scheidet sich aus Wasser in Kristallen ab, die bei 115° schmelzen, schmilzt wasserfrei bei 188°, ist eine starke dreibasische Säure und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid $HO_3S \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$: Smp. 220—222°. — Das Chlorid dieses Anhydrids $SO_2Cl \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ schmilzt bei 184—185° und zerfällt beim Erhitzen in π-Chlorkampfersäureanhydrid und SO_2. Das Bromid des Anhydrids $SO_2Br \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ schmilzt bei 169—171°; beim Erhitzen verliert es SO_2 unter Bildung von π-Bromkampfersäureanhydrid vom Smp. 155—156°.

Wir sehen also, daß, wenn die Sulfogruppe bereits in dem bicyklischen System vorhanden ist, bei der Sprengung des Ringes eine beständige π-Sulfosäure entsteht. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn Kampfersäure, nachdem also bereits das bicyklische System zerstört ist, sulfuriert wird; in diesem Falle bildet sich zunächst Kampfersäureanhydrid und es reagiert das in α-Stellung stehende aufgelockerte tertiäre H-Atom, so daß sich eine Sulfonsäure bildet; diese ist jedoch nicht beständig und es resultiert somit die Sulfokampfylsäure, indem gleichzeitig an die Stelle der in β-Stellung befindlichen Carboxylgruppe SO_3H tritt:



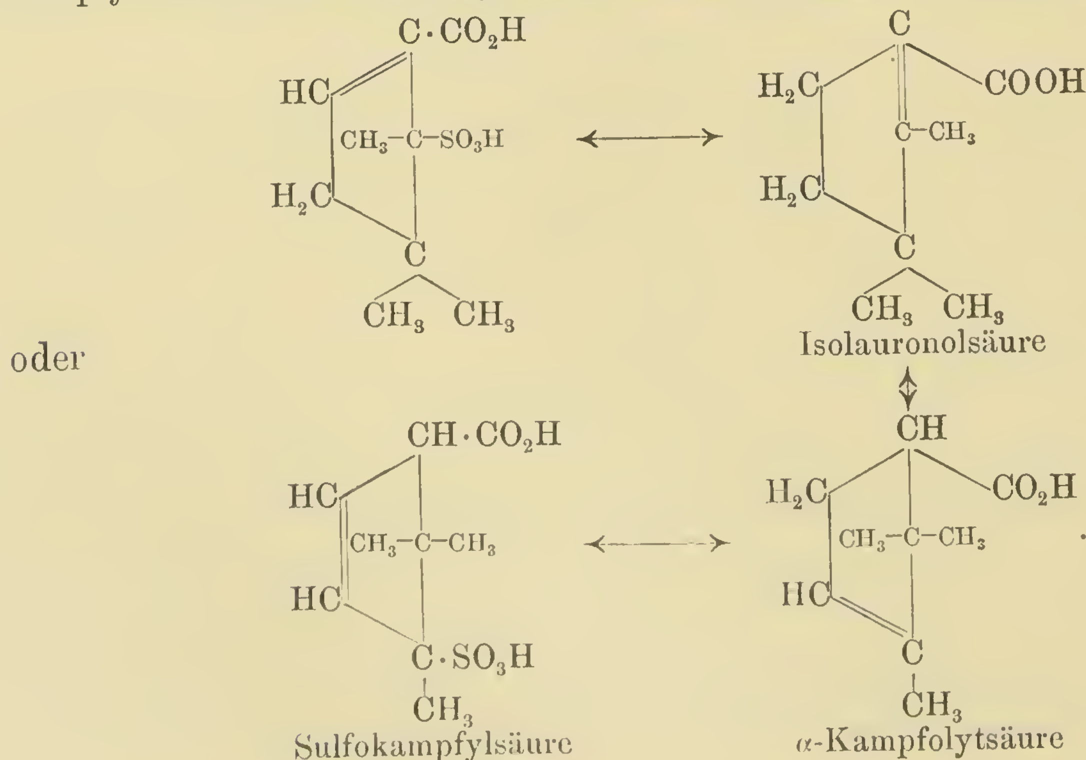
Kampfersäureanhydrid intermediär Sulfokampfylsäure

Sulfokampfylsäure $C_9H_{14}O_5S$ und ihre Derivate.

(Über die Konstitution siehe weiter unten.) Walter (A. ch. II, **74**, 38; III, **9**, 177; A. **36**, 59; A. **48**, 248), Wreden (B. **4**, 975), Kachler (A. **169**, 181), Damski (B. **20**, 2959), Koenigs u. Hörlin (B. **26**, 811, 2044) u. K. und Meyer (B. **27**, 3466) beschäftigen sich mit der Darstellung dieser

Säure; man löst Kampfersäureanhydrid in überschüssiger konz. Schwefelsäure, erwärmt auf 165° usw.: Triklin (v. ZEPHAROVICH, J. **1877**, 642), Smp. 160—165°, verliert bei 100° 2 Mol. H_2O und bei 107° noch ein Mol. H_2O. Die Sulfokampfylsäure entsteht ferner beim Erhitzen von Isolauronolsäure mit konz. Schwefelsäure (BLANC, C. r. **124**, 1361; A. ch. VII, **18**, 218; PERKIN, Soc. **73**, 820). Anderseits entsteht beim Erhitzen der Sulfokampfylsäure auf 210—220° Isolauronolsäure. Beim Destillieren des Ammoniumsalzes mit NH_4Cl bildet sich ein Kohlenwasserstoff und ein bei 195° siedendes Keton $C_9H_{14}O$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Sulfoisopropylbernsteinsäure $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (SO_3H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot (CO_2H)$ (K. und H.) vom Smp. 167°, Oxalsäure und wenig Dimethylmalonsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° entsteht als Hauptprodukt eine Säure $C_{18}H_{22}O_7$, Smp. 254°, die bei 100° unter Wasserverlust in die zweibasische Dikampforylsäure $C_{18}H_{20}O_6$ übergeht (P., Soc. **75**, 175). Brom wird von Sulfokampfylsäure nicht addiert (BLANC, Bl. III, **19**, 355). Beim Erhitzen mit H_3PO_4 auf 180° bildet sich der Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. — Der Monomethylester $C_9H_{13}SO_5 \cdot CH_3$ hat den Smp. 140°, der Dimethylester $C_9H_{12}SO_5 \cdot (CH_3)_2$ (KOENIGS und MEYER, B. **27**, 3467) den Smp. 72°; das Chlorid $C_8H_{12}(CO_2H) \cdot SO_2Cl$ (PERKIN, Soc. **73**, 823) schmilzt bei 168°; beim Erhitzen bildet sich aus ihm unter SO_2-Abspaltung Chlordihydro-β-Kampfylsäure $C_9H_{13}ClO_2$; das Bromid $C_8H_{12}(CO_2H) \cdot SO_2Br$ schmilzt bei 147—150° (Soc. **73**, 826), gibt unter Zersetzung oberhalb des Schmelzpunktes SO_2 und Bromdihydro-β-Kampfylsäure $C_9H_{13}BrO_2$.

Über die Konstitution der Sulfokampfylsäure ist zu bemerken, daß auf die Bildung aus der Isolauronolsäure und umgekehrt auf den Übergang in diese kein allzu großes Gewicht zu legen ist, da wir wissen, daß die Isolauronolsäure leicht in die α-Kampfolytsäure und umgekehrt übergeführt werden kann (vgl. unten). Man kann demnach für die Sulfokampfylsäure eine von folgenden beiden Formeln annehmen:



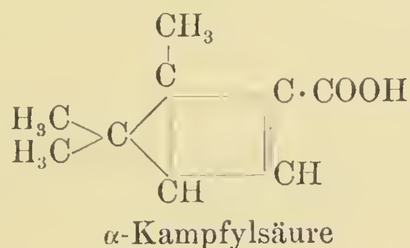
Isolauronolsäure

Sulfokampfylsäure

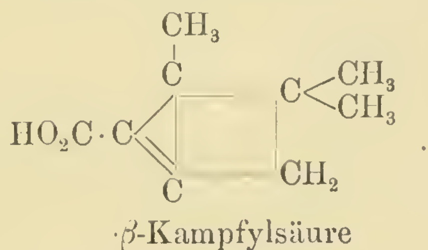
α-Kampfolytsäure

Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH werden α- und β-Kampfylsäure $C_9H_{12}O_2$ gebildet (Kachler, A. **169**, 183; Perkin, Soc. **73**, 826; Proc. Nr. **147**, 24).

Perkin (Soc. **83**, 835) sieht die α- und β-Kampfylsäure $C_9H_{12}O_2$ als ungesättigte Derivate des Bicyklo-(0, 1, 2)-pentans an: diese beiden Säuren werden neben der α-Dikampfylsäure und der α, α-Dimethylbernsteinsäure beim Schmelzen von Sulfokampfylsäure mit Ätznatron in einer Nickelschale erhalten, wohingegen bei Anwendung eines eisernen Gefäßes Isolauronolsäure gebildet wird, so daß das Eisen die primär gebildeten Kampfylsäuren reduzieren muß. Perkin gibt ihnen folgende Konstitution:

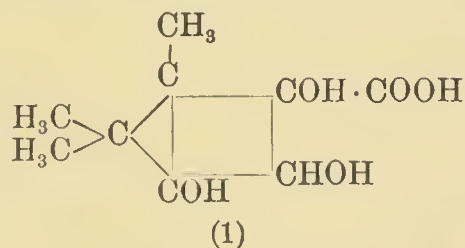


α-Kampfylsäure

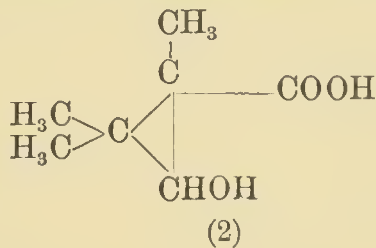


β-Kampfylsäure

Die α-Kampfylsäure schmilzt bei 148°, reduziert alkalische Silber- und Kupferlösung, $Sdp._{740} = 248°$, gibt ein Dibromid $C_9H_{12}Br_2O_2$ vom Smp. 165°, aus welchem durch Bromwasserstoffabspaltung Monobrom-α-Kampfylsäure $C_9H_{11}BrO_2$ entsteht. Bei der Verwendung von überschüssigem Brom und Arbeiten im Sonnenlicht bildet sich die Tribromdihydro-α-Kampfylsäure $C_9H_{11}Br_3O_2$ vom Smp. 178°. Mit $KMnO_4$ oxydiert liefert die α-Kampfylsäure bei 0° die Trioxydihydro-α-Kampfylsäure(1) vom Smp. 148—150°, welche von Chromsäure zur Säure(2) $C_7H_{12}O_3$ vom Smp. 185° und Aceton oxydiert wird:

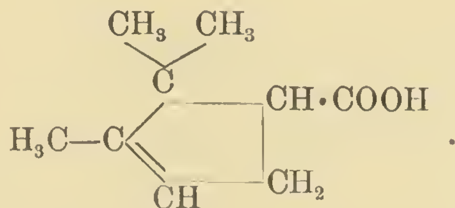


(1)

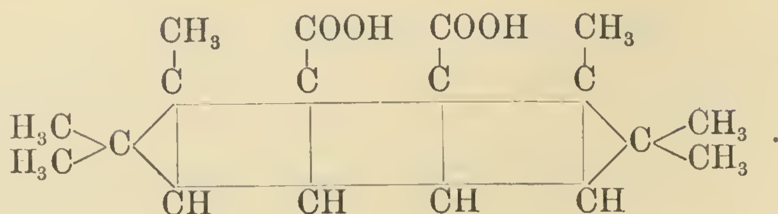


(2)

Das α-Kamfpylsäurechlorid $C_8H_{11}COCl$ hat $Sdp._{60} = 138—140°$ und gibt mit Alkohol den Äthylester $C_8H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, $Sdp._{70} = 132°$, mit ätherischer Anilinlösung das Anilid $C_8H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ vom Smp. 111—112°. Beim Erhitzen mit Natriumamalgam geht die α-Kampfylsäure in die inaktive α-Kampfolytsäure über:



Die α-Dikampfylsäure $C_{16}H_{22}(CO_2H)_2$ schmilzt bei 230° und zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α-Kampfylsäure, so daß man für sie vielleicht folgende Formel annehmen kann:

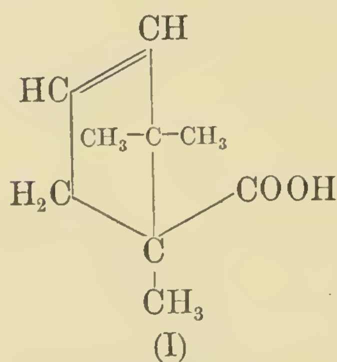


Die *β*-Kampfylsäure $C_9H_{12}O_2$ schmilzt bei 105—106° und zeigt $Sdp._{740} = 248°$; sie bildet eine Dibromsäure vom Smp. 172°, aus welcher eine Brom-*γ*-Kampfylsäure $C_8H_{10}Br \cdot CO_2H$ vom Smp. 152° entsteht. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° liefert sie eine sirupöse Ketodioxy-dihydro-*β*-Kampfylsäure (über angenommene Konstitution vgl. Originalarbeit).

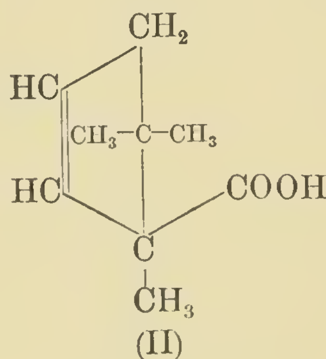
Säuren $C_9H_{14}O_2$, die als Derivate der Kampfersäure usw. anzusehen sind.

Kampfolytische Säuren. (Der Name wurde gewählt, weil ein großer Teil der hierher gehörigen Säuren zuerst durch Elektrolyse gewonnen wurde.)

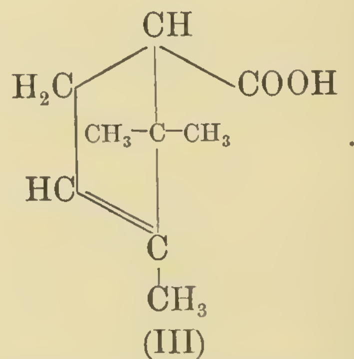
Wird in der Kampfersäure das tertiäre Wasserstoffatom durch Halogen oder Hydroxyl ersetzt, so sind wir imstande, CO_2 abzuspalten, gleichzeitig aber geht Halogenwasserstoff bzw. Wasser fort und wir gelangen zu Säuren $C_9H_{14}O_2$. In diesem Falle geht stets dasjenige CO_2 fort, welches an das das Halogen bzw. die CO_2H-Gruppe tragende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wir kommen demnach z. B. von der *α*-Bromkampfersäure bzw. von der *α*-Oxykampfersäure oder deren Anhydriden Bromkampfersäureanhydrid bzw. Kampfansäure primär zur folgenden Säure I:



(I)
Allokampfolyt- oder
γ-Lauronolsäure



(II)
Lauronolsäure

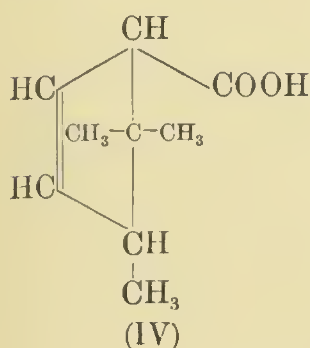


(III)
cis-trans-Kampfolytsäure

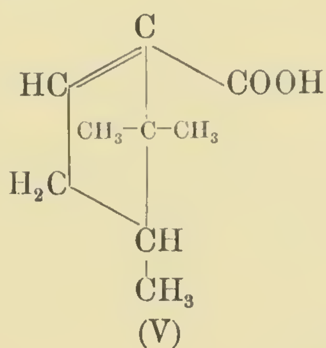
Durch Verschiebung der doppelten Bindung können wir alsdann zu einer zweiten Säure, der Lauronolsäure II kommen.

Ein zweiter Weg zur Darstellung von Monocarbonsäuren, in denen der Fünfring der Kampfersäure noch intakt erhalten ist, ist die elektrolytische Zersetzung verschiedener Kampfersäurederivate. Bleibt die Carboxylgruppe wie oben erhalten, so könnten wir a priori zu denselben Säuren kommen; unterwerfen wir aber z. B. den Kampfersäure-o-monoäthylester (Walker, Soc. **63**, 504) der Elektrolyse, so bleibt unter anderem die andere

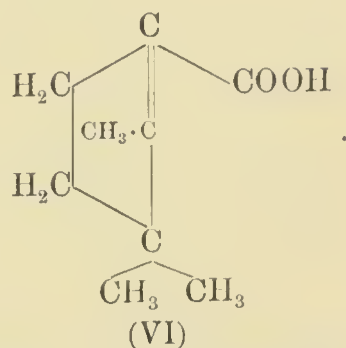
Carboxylgruppe erhalten und wir kommen zur Säure III, der α- oder cis-trans-Kampfolytsäure. Durch Invertierung könnte man theoretisch von dieser Säure aus zu den Säuren IV und V kommen.



(IV)



(V)

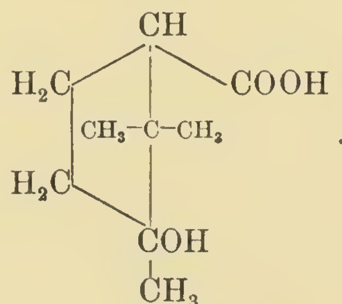


(VI)

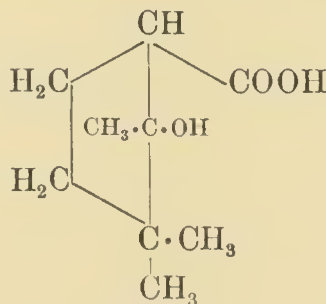
Isolauronolsäure, β-Kampfolytsäure

Jedoch sind diese Säuren bisher wahrscheinlich nicht isoliert worden.

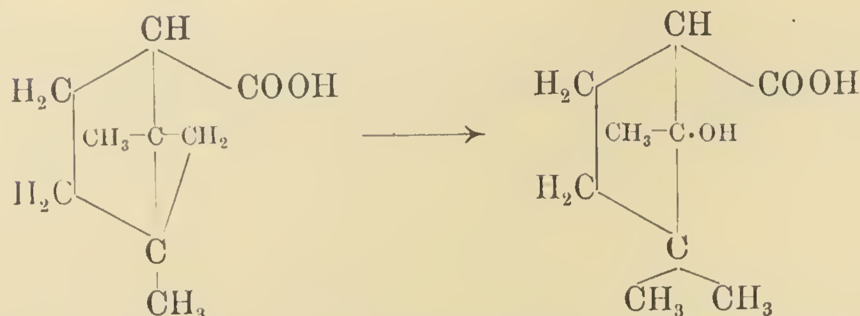
Schließlich müssen wir im Auge behalten, daß aus diesen Säuren entweder durch Ringsprengungen und neue Ringschlüsse usw. Umlagerungen eintreten können, wie wir z. B. von der Dioxydihydrokampfolensäure zur Pinonsäure kommen und umgekehrt, oder aber daß Pinakolinumlagerung eintreten kann. Auf die erstere Möglichkeit wird bei den Kampfolensäuren eingegangen werden. Befindet sich die Carboxylgruppe neben dem methylierten C-Atom, so scheint eine derartige Verschiebung bisher nicht mit Sicherheit beobachtet worden zu sein, dagegen haben wir eine solche, wenn die Carboxylgruppe an der anderen Stelle III erhalten geblieben ist; durch Wasseranlagerung resultiert aus dieser Säure zunächst folgende:



Wir können uns nun denken, daß entweder eine Methylgruppe mit der Hydroxylgruppe den Platz tauscht und die Säure:



entsteht, woraus unter Wasserabspaltung die Bildung einer Säure der Formel VI möglich wäre; oder aber wir können intermediäre Dreiringbildung und Aufspaltung annehmen:



Aus dem Typus VI könnten nun durch Invertierung wiederum neue Säuren entstehen, jedoch sind auch diese bisher wahrscheinlich nicht erhalten worden; es handelt sich demnach zunächst nur um die Säuren I, II, III u. VI.

I. **Allokampfolytsäure**, auch γ-**Lauronolsäure** (Noyes) oder einfach **Lauronolsäure** (Bredt) entsteht nach Walker u. Henderson (Soc. **67**, 340), wenn man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes des Kampfersäure-allo-monoäthylesters der Elektrolyse unterwirft oder nach Noyes (Am. **16**, 505) durch Behandlung der Dihydroaminokampfolytsäure mit HNO_2; Sdp. 233—235°, $d_{18/4} = 0{,}993$, $[\alpha]_D = +57{,}4°$. Sie geht beim Erwärmen mit 35 %iger Schwefelsäure auf 100° in Kampfolakton über. — Der Äthylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$ siedet bei 204°, hat $d_{16} = 0{,}951$, $[\alpha]_D = 39{,}1°$. — Nach Bredt, Houben und Lewy (B. **35** [1902], 1288) bildet sich die Allokampfolytsäure auch durch trockne Destillation der Dehydrokampfersäure; wir haben folgende Umsetzungen:

Kampfersäure-allo-monoäthylester

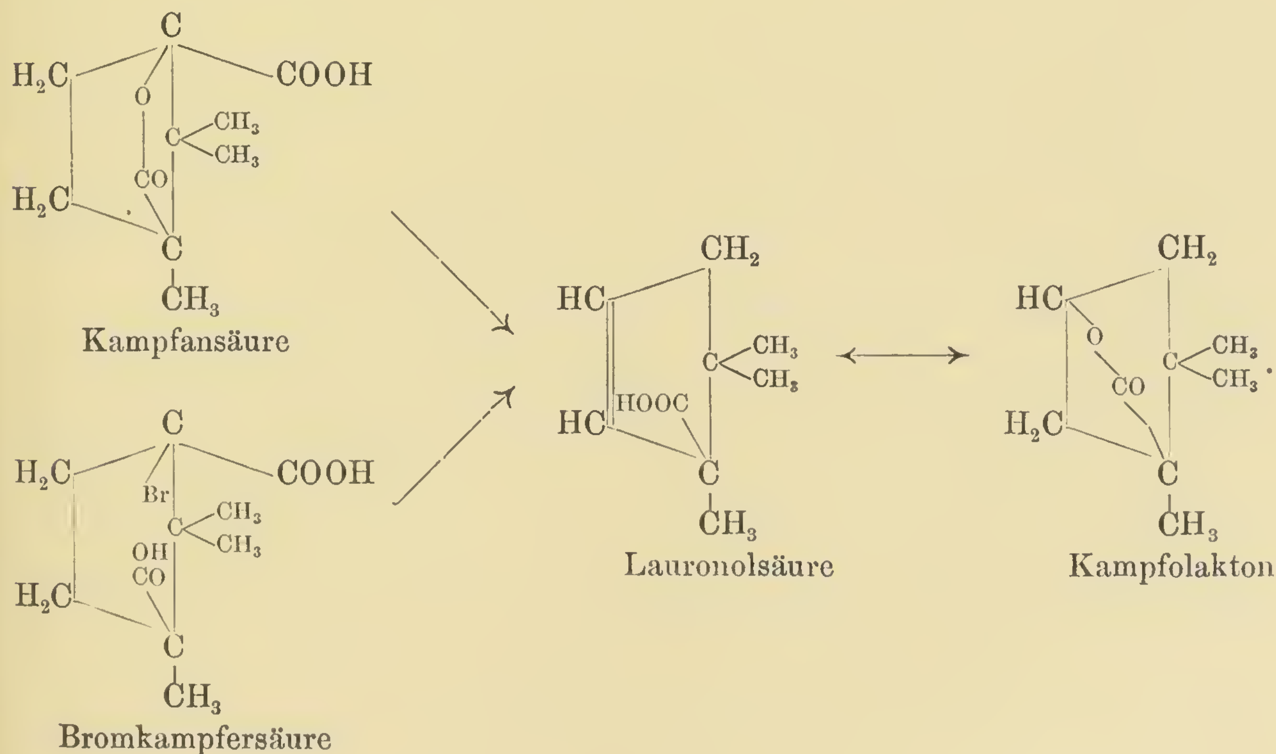
Dihydroaminokampfolytsäure

Dehydrokampfersäure

Allokampfolytsäure γ-Lauronolsäure

Kampfolakton

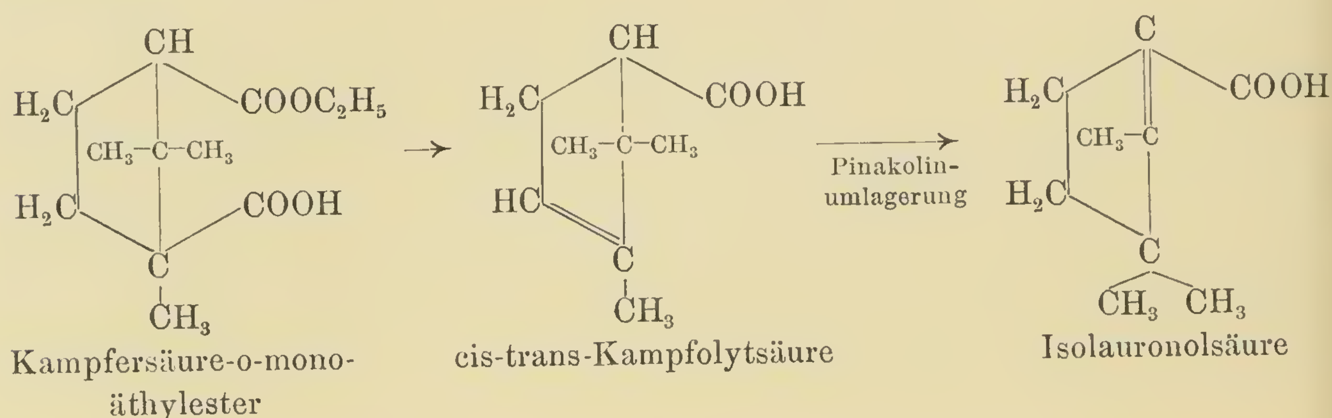
II. Lauronolsäure. Die Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$ wurde zuerst von WORINGER (A. **227**, 7) dargestellt, indem er Kampfansäure destillierte, daneben entstand das isomere Anhydrid der Kampfolaktonsäure. Ferner erhielt er die Lauronolsäure durch Erhitzen von kampfansaurem Baryum mit wenig Wasser im Rohr auf 200°. ASCHAN (B. **27**, 3506) erhielt sie schließlich durch Kochen des Bromkampfersäureanhydrids mit Sodalösung, in besserer Ausbeute, als WORINGER beim Kochen mit Wasser: $\text{Sdp.}_{10} =$ 128—130°, unter gewöhnlichem Druck 240°; allmählich geht sie, besonders bei Gegenwart von Mineralsäuren oder auch beim Destillieren in unreinem Zustande, zur Hälfte in das isomere Kampfolakton über. Die Lauronolsäure zeigt: $d_{20} = 1{,}0177$, $\alpha_D = + 199^0$ im 10 dcm-Rohr. Ihr Calciumsalz $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$ ist charakteristisch (dendritisch verzweigte Prismen); das Amid $C_8H_{13}CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 72°. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Lauronolsäure entsteht Nitrokampfolakton (SCHRYVER, Soc. **73**, 561). Lauronolsäure wird durch Natriumamalgam nicht reduziert, von H_2SO_4 bei 30—40° vollkommen zersetzt (COLLINSON u. PERKIN, Proc. Nr. **193**). Über die Konstitution der Lauronolsäure vgl. BREDT (B. **26**, 3054), TIEMANN u MAHLA (B. **28**, 2165), BLANC (Bl. III, **19**, 352), PERKIN (Soc. **73**, 815) und TIEMANN (B. **33**, 2944). — Das Bromderivat $C_9H_{13}O_2Br$ bildet sich nach ASCHAN (Acta soc. scient. fennice **21**, Nr. 5) aus Lauronolsäure und Brom: Smp. 186—187°. — Wir haben folgende Übergänge:



Bei dem Übergang aus der Kampfan- bzw. Bromkampfersäure in Lauronolsäure wird wahrscheinlich zuerst das Kampfolakton gebildet werden, welches alsdann in die Lauronolsäure übergeht; es muß demnach die γ-Stellung des Kampfolaktons beständiger sein als jene der Kampfansäure, sobald das Carboxyl von letzterer abgespalten ist usw. Das Kampfo-

lakton und die Lauronolsäure scheinen sich unter bestimmten Bedingungen gegenseitig zu 50 % zu isomerisieren.

III. Die **cis-trans-Kampfolytsäure** bildet sich nach Walker (Soc. **63**, 498; B. **26**, 458) bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes des Kampfersäure-o-monoäthylesters; vgl. auch Noyes (Am. **16** [1895], 500; B. **28**, 547): Sdp. 240—242°, $d_{15/4} = 1{,}017$, $[\alpha]_D = -5°$, elektr. Leitfähigkeit $k = 0{,}00093$. Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure entsteht aus ihr Isolauronolsäure. — Der Äthylester $C_8H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ siedet bei 212—213° und hat $d_{15/4} = 0{,}962$, $[\alpha]_D = 5{,}04°$. — Das Dibromid $C_9H_{14}Br_2O_2$ schmilzt bei 113—114° und zerfällt beim Lösen in Soda in CO_2 und einen bromierten Kohlenwasserstoff $C_8H_{13}Br$. — Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht aus der cis-trans-Kampfolytsäure Bromdihydrokampfolytsäure $C_9H_{15}BrO_2$ (Noyes). Wir haben folgende Umsetzungen:



Struktur und Konfiguration der cis-trans-Kampfolytsäure s. bei Noyes und Phillips (Am. **24**, 285).

Über die razemische α-Kampfolytsäure vgl. Noyes und Blanchard (Am. **26** [1901], 281) und die Synthese derselben Perkin und Thorpe (Soc. **85**, 128): Smp. 31°. — Die Alkohole der α- und β-Kampfolytsäuren siehe bei Blanc, C. r. **142**, 283.

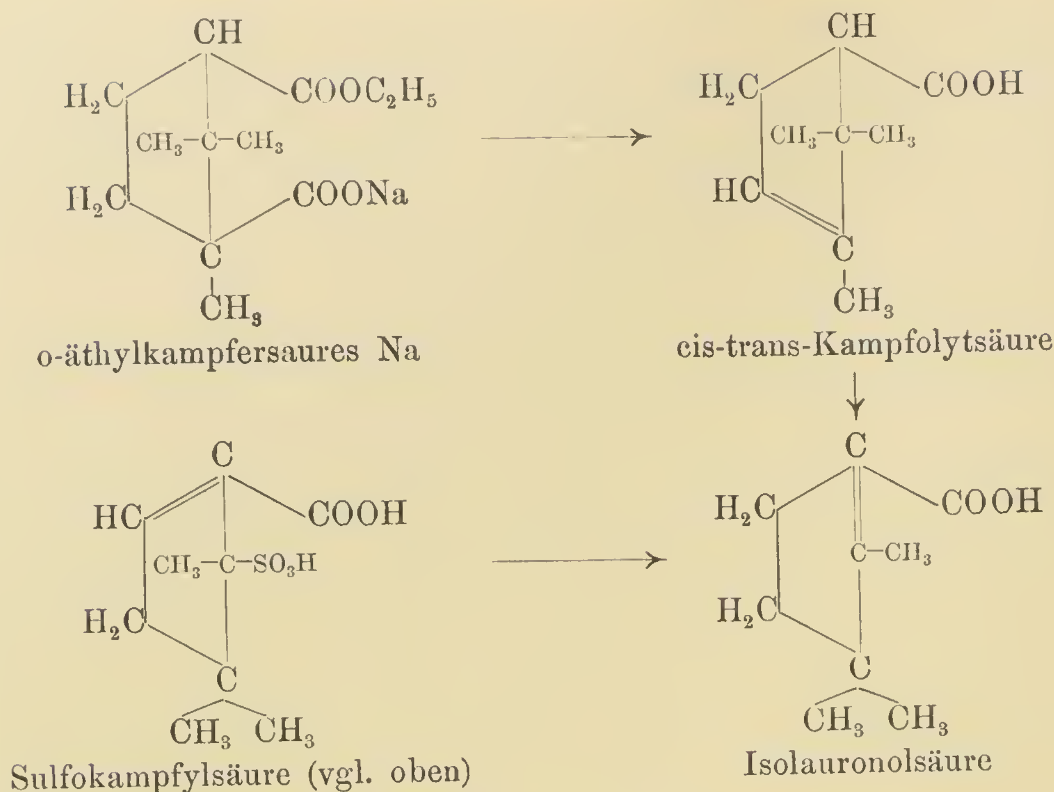
IV. Isolauronolsäure (cis-[iso-]Kampfolytsäure). Walker (Soc. **63** [1893], 498; **67**, 337; **69**, 748; **77**, 374) erhielt die Säure zuerst als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von o-äthylkampfersaurem Natrium und zwar als Umlagerungsprodukt der dabei primär entstehenden α- oder cis-trans-Kampfolytsäure. Ferner entsteht die Säure nach Koenigs und Hoerlin (B. **26**, 814) aus der Sulfokampfylsäure $C_9H_{14}O_6S$ beim Erhitzen auf 210—220°, oder besser mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190°; nach Perkin (Soc. **73**, 829) beim Schmelzen von Sulfokampfylsäure mit Ätzkali in gußeisernen Gefäßen; nach Noyes (B. **28**, 548) und Walker (Soc. **67**, 347) aus der cis-trans-Kampfolytsäure beim kurzen Erwärmen mit verd. H_2SO_4 oder beim mehrtägigen Stehen mit 50 %iger Schwefelsäure (Noyes, Am. **17**, 428); nach Noyes (B. **28**, 553) aus der Aminolauronsäure mit HNO_2; nach Perkin (Soc. **73**, 838) durch Einwirkung von alkoh. Kali auf Bromdihydroisolauronolsäuremethylester; nach Blanc (Bl. III, 15 [1896], 1191; A. ch. VII, **18** [1899], 181; C. r. **123**, 749; **124**, 468, 624, 1361; Bl. III, **19**, 533, 699) durch Eintragen von 25 g $AlCl_3$

in die Lösung von 25 g Kampfersäureanhydrid in 100 ccm $CHCl_3$ (vgl. auch PERKIN jr., Proc. **1896**, 191; Soc. **73** [1898], 796 und BOUVEAULT, Bl. III, **19**, 462). Synthetisch gewannen sie PERKIN und THORPE (Proc. **19** [1903], 61; Soc. **85** [1904], 128), indem sie die synthetisch dargestellte α-Kampfolytsäure in die Isolauronolsäure umlagerten. — Über die Totalsynthese von Kampferderivaten s. auch BLANC, C. r. **142**, 1084.

Eig. der Isolauronolsäure. Monokline Prismen, Smp. 132—133° (Bl.), 133—135° (P.), 133,5° (N.); Sdp. 247—249° (BL.), $Sdp._{760}$ = 250° (P.), Sdp. 255—256° (N., Am. **18**, 689). Sie riecht kampferartig, ist lösl. in 5000 Tl. Wasser bei 25° und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen; elektr. Leitfähigkeit $k = 0{,}0018$. Die Säure ist optisch inaktiv und gibt beim Erhitzen im Rohr auf 300° Trimethylcyklopenten und CO_2 (BL., Bl. III, **19**, 292, 700; WALKER u. HENDERSON, Soc. **69**, 752). Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Dimethylhexanonsäure (BL., Bl. III, **19**, 533), während bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte Isolauronsäure $C_9H_{12}O_3$, in der Wärme eine ölige, in Wasser sehr leicht lösliche Säure vom $Sdp._{17}$ = 270° und Smp. 132° entsteht. Die Oxydation mit HNO_3 liefert α,α-Dimethylglutarsäure (BL., Bl. III, **19**, 281). Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol bildet sich Dihydroisolauronolsäure. Beim Kochen mit verd. Säuren entsteht kein Lakton, dagegen bildet sich beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° Sulfokampfylsäure. — Ein Hydrobromid $C_9H_{14}O_2 \cdot HBr$ vom Smp. 127—130° erhält man mittels rauchender HBr. — Ein Dibromid $C_9H_{14}Br_2O_2$ entsteht mit Brom in Chloroformlösung. — Zinkmethyl bildet bei der Einwirkung auf das Chlorid dieser Säure ein Keton $C_{10}H_{16}O$ (BL., C. r. **124**, 624).

Wir sehen daraus, daß die Bildung der Isolauronolsäure aus der Kampfersäure und ihren Derivaten ausnahmslos über die α-(cis-trans-) Kampfolytsäure geht (unter Pinakolinumlagerung).

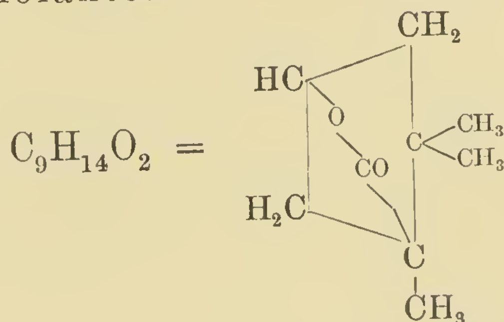
Methylester der Isolauronolsäure $C_9H_{13}O_2 \cdot CH_3$: Sdp. 203—204° (BL.), Sdp. 204—204,5°, $d_{15/15} = 0{,}9747$, $n_D = 1{,}46970$, schwach rechtsdrehend, magn. Mol.-Drehungsv. 11,312 (PERKIN, Soc. **73**, 833). — Äthylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$: Sdp. 216°, $d_{15/15} = 0{,}9560$, $n_D = 1{,}46624$, dreht + 10′ 12″ (10,2 cm), magn. Mol.-Dreh. 12,405; nach WALKER: $Sdp._{15}$ = 135—140°, $d_{18/4} = 1{,}019$, $[\alpha]_D = + 30{,}6°$. — Propylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_3H_7$ (BL.): Sdp. 232—235°, $d_{15/4} = 0{,}9665$. — Isobutylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_4H_9$: Sdp. 241 bis 243°, $d_{15/4} = 0{,}9441$. — Isoamylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_5H_{11}$: Sdp. 260°, $d_{15/4} = 0{,}9378$. — Phenylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_6H_5$ siedet bei 300°, Smp. 24,5°. — α-Naphtylester $C_9H_{13}O_2 \cdot C_{10}H_7$: Smp. 82°. — Der β-Naphtylester schmilzt ebenso. — Das Chlorid siedet unter 30 mm Druck bei 100—102°. — Das Amid $C_8H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$ ist triklin und schmilzt bei 129—130°. — Das Anilid $C_8H_{13} \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ schmilzt bei 104°. — Das Hydrazid $C_8H_{13} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ gegen 130°. — Das Anhydrid $(C_9H_{13}O)_2O$ erhält man durch längeres Kochen von Isolauronolsäure mit Essigsäureanhydrid (BLANC, C. r. **124**, 469): $Sdp._{13}$ = 210—215°. — Die Verbindung $C_8H_{13} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (?) (BL., C. r. **124**, 1362) bildet sich beim Erhitzen von Isolauronylchlorid mit Natriummalonsäureester: $Sdp._{17}$ = 185—190°.



Über Dihydroisolauronamine und das Nitril der Isolauronsäure siehe Blanc (C. r. **130**, 38; Bl. III, **23**, 107).

Das Kampfolakton

$C_9H_{14}O_2$ =

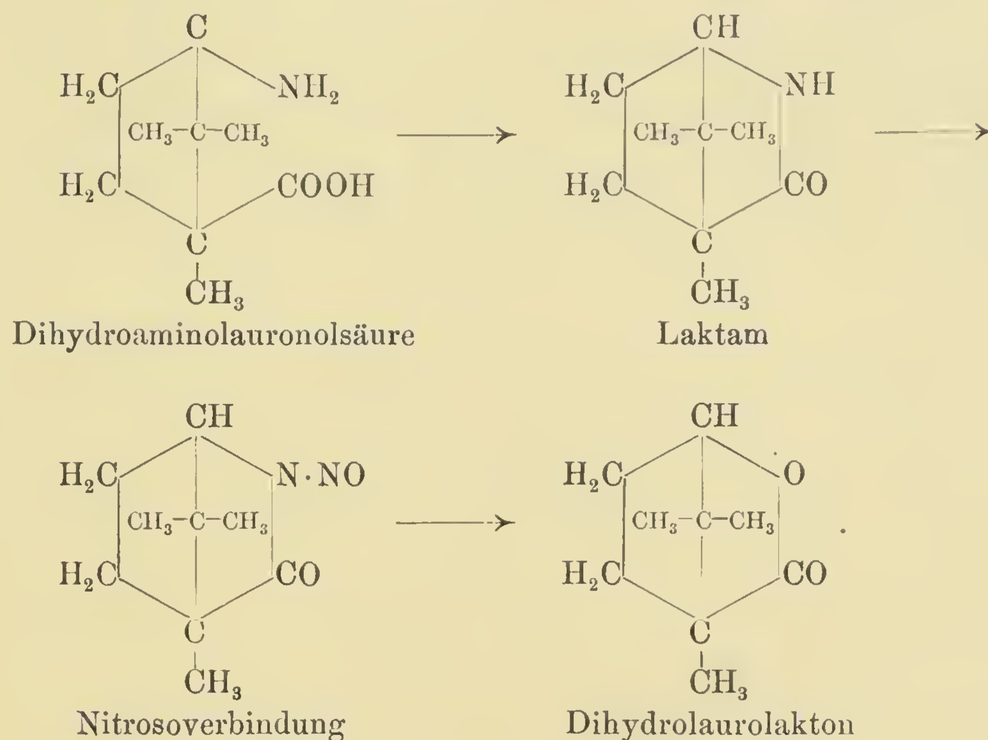


gewannen Fittig und Woringer (A. **227** [1885], 10) durch Destillation der Kampfansäure, wobei sich neben dem Kampfolakton auch Lauronolsäure bildete (vgl. oben). Über die Konstitution des Kampfolaktons vgl. Mahla u. Tiemann (B. **25**, 2165), Perkin (Soc. **73**, 815), Blanc (Bl. III, **19**, 352): Smp. 50°, Sdp. 235—240°, äußerst beständig gegen $KMnO_4$. Durch Oxydation von Lauronolsäure mit Salpetersäure entsteht das Nitrokampfolakton (Reyher, Diss. Leipzig **1891** und Schryver, Soc. **73**, 559; Collinson u Perkin, Proc. **1898**, 111): Skalenoëder-Vierlinge, Smp. 171°; Zinkstaub und Eisessig führen es in Hydroxylaminokampfolakton, Zinn und Salzsäure in Aminokampfolakton über: Smp. 66°. Brom wandelt Lauronolsäure in Bromkampfolakton $C_9H_{13}BrO_2$ vom Smp. 187° um. —

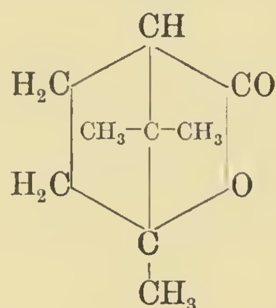
ψ-Kampfolakton $C_9H_{14}O_2$ gewinnen Lees u. Perkin (Soc. **79**, 332) bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Kampfersäure in Chloroformlösung; dies ist aber keine einheitliche Substanz, denn es liefert eine A-Oxyhexahydroxylylsäure vom Smp. 160° und eine B-Oxyhexahydroxylylsäure vom Smp. 113°.

Dihydrolaurolakton $C_9H_{14}O_2$ wird aus dem ihm entsprechenden Anhydrid, dem Laktam der Dihydroaminolauronolsäure, durch die Nitroso-

verbindung hindurch beim Kochen mit Kalilauge gewonnen (BREDT, HOUBEN und LEWY, B. **35** [1902], 1286):

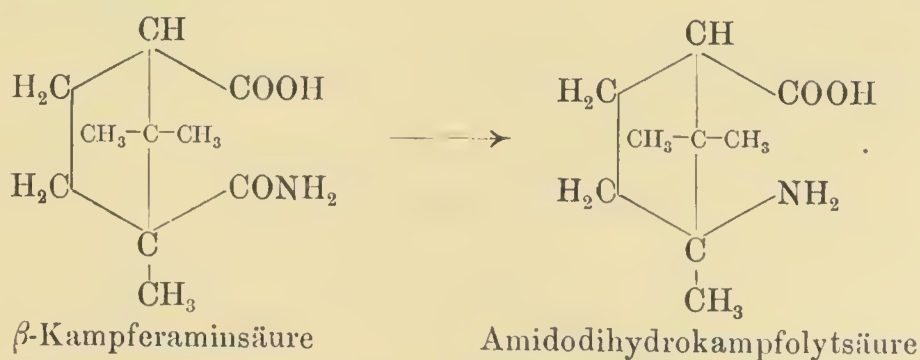


Über das isomere Isokampfolakton



vgl. PERKIN und THORPE (Proc. **19** [1903], 61): $Sdp._{50} = 155-157^0$.

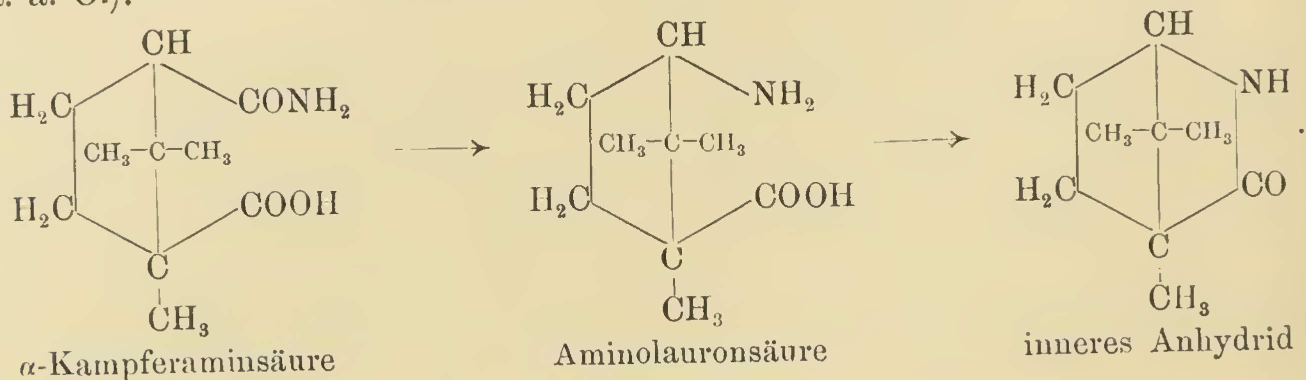
Amidodihydrokampfolytsäure $C_8H_{14}<^{NH_2}_{CO_2H}$ gewinnt NOYES (Am. **16**, 500; C. **1895**, I, 51) durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf β-Kampferaminsäure:



Das Hydrochlorid $C_9H_{17}O_2N \cdot HCl$ schmilzt bei 261—262°, bei der Destillation über Kalk bildet sich das innere Anhydrid $C_8H_{14}<^{NH}_{CO}$ vom Smp. 188—189° und vom Sdp. 285—287°, mit salpetriger Säure ent-

steht die α-Kampfolytsäure bzw. die zugehörige Oxysäure $C_8H_{14}<^{COOH}_{OH}$ (B. **28**, 547): Smp. 132°.

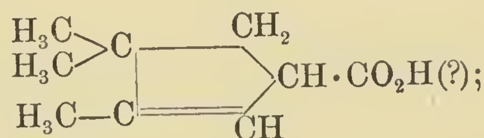
Eine isomere Aminosäure (Aminolauronsäure oder Dihydroaminolauronolsäure) $C_8H_{14}<^{NH_2}_{CO_2H}$, die aber zur Lauronolsäure gehört bzw. führt, wird analog aus der α-Kampferaminsäure mittels alkalischer Bromlösung erhalten; sie bildet ein inneres Anhydrid (vgl. Bredt, Houben und Lewy, a. a. O.):



Aus dem Äthylester der Aminsäure soll durch Einwirkung von salpetriger Säure der Ester der Isolauronolsäure und der Ester der Oxylauronsäure entstehen (wiederholte Pinakolinumlagerung).

Isomere Kampfolytsäure: Dihydro-β-Kampfylsäure. Perkin (Soc. **73**, 824) stellt aus dem Sulfokampfylsäurechlorid durch Erhitzen unter Abspaltung von SO_2 eine Chlordihydro-β-kampfylsäure dar: Smp. 105—106°. — Die Bromdihydro-β-kampfylsäure $C_8H_{12}BrCOOH$ (Perkin, Soc. **73**, 827), aus dem Sulfokampfylbromid beim Erhitzen gewonnen, schmilzt bei 128—129°.

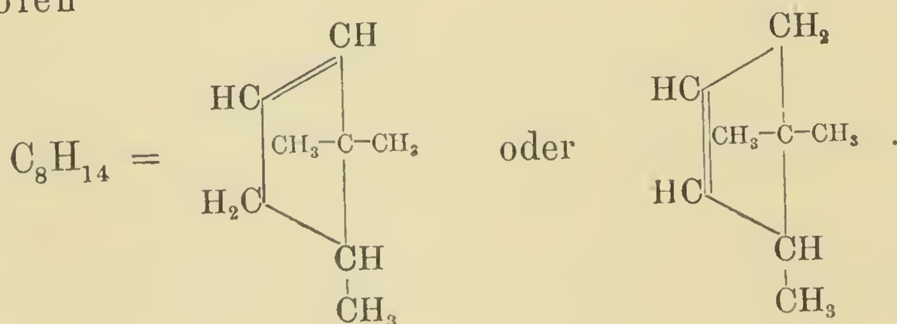
ψ-Lauronolsäure



Lees und Perkin (Proc. Nr. **203**) gewinnen den Methylester dieser Säure durch Behandlung des Bromdihydro-ψ-lauronolsäuremethylesters mit Diäthylanilin: $Sdp._{20} = 147-149°$, wenig linksdrehend, geht bei der Einwirkung von 33%iger Schwefelsäure in ψ-Kampfolakton über. — Der Methylester $C_9H_{13}O_2 \cdot CH_3$ siedet bei 212—213°.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{14}.

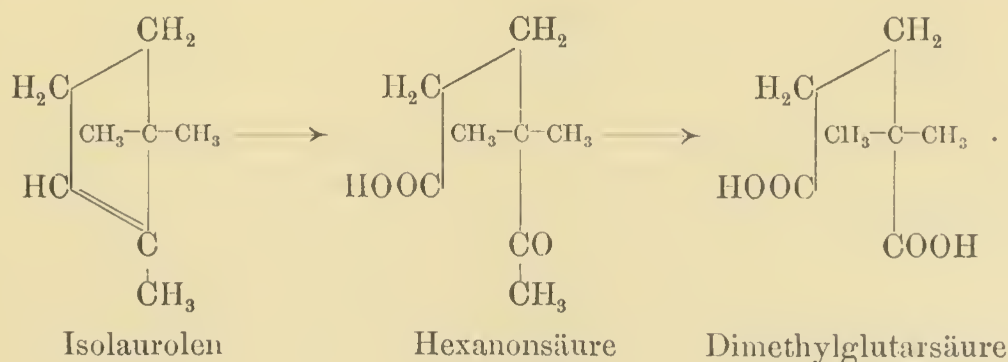
Laurolen



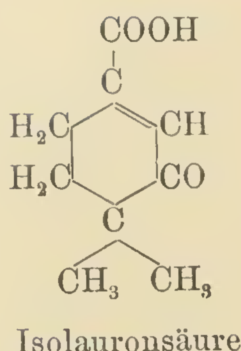
WREDEN (A. **163** [1872], 336; **187**, 171; B. **6** [1873], 1379) stellt das Laurolen durch Erhitzen von Kampfansäure mit Wasser auf 180°, mit Jodwasserstoffsäure auf 150° oder durch trockne Destillation des Kalksalzes, REYHER (Diss. Leipzig **1901**, 51) aus dem Baryumsalze usw. dar. ASCHAN (A. **290** [1896], 186) gewinnt das Laurolen in guter Ausbeute durch langsames Erhitzen von Kampfansäure über den Schmelzpunkt, zum Schluß auf 250°; vgl. ferner NOYES (Am. **17**, 432), WALKER und HENDERSON (Soc. **69** [1896], 750), TIEMANN (B. **33**, 2949), ZELINSKY und LEPESCHKIN (A. **319** [1901], 311), ferner BLANC (Bl. III, **19**, 699).

Eig. des Laurolens. Sdp. 119° (unk.) $d_{18,6/4} = 0{,}8019$, $[\alpha]_D = -18{,}47°$; es absorbiert leicht Sauerstoff aus der Luft. Z. und L. betrachten das Laurolen als ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine bicyklisch sein soll; jedoch spricht das optische Verhalten hiergegen. Durch Reduktion läßt sich das Laurolen in 1,1-Dimethylcyklohexan überführen, woraus man jedoch nicht schließen darf, daß im Laurolen bereits ein Sechsring vorhanden ist. Über die vermeintliche Identität von Dihydrolaurolen und Dihydroisolaurolen mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol siehe CROSSLEY und RENOUF (Soc. **89**, 26). — WREDEN sah den Kohlenwasserstoff als ein Tetrahydrometaxylol an.

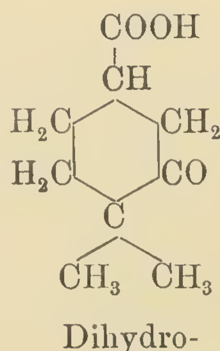
Isolaurolen C_8H_{14}. KOENIGS und MEYER erhielten beim Erhitzen von Sulfokampfylsäure mit 25 %iger Phosphorsäure auf 175° diesen Kohlenwasserstoff (B. **27**, 3470). Den gleichen Kohlenwasserstoff erhielt BLANC (Bl. III, **19**, 706; A. ch. VII, **18**, 181) durch Erhitzen von Isolauronolsäure im Rohr auf 300°, DAMSKY (B. **20** [1887], 2959) durch trockne Destillation des Ammoniumsalzes der Sulfokampfylsäure (vgl. auch MOITESSIER, A. **163**, 326; J. **1866**, 410) und WALKER u. CORMACK (Soc. **77** [1900], 379) durch Einwirkenlassen von Alkalien auf das Hydrobromid der Isolauronolsäure. Man muß jedoch im Auge behalten, daß diese Kohlenwasserstoffe nicht ohne weiteres identisch zu sein brauchen. BLANC erhielt bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung α,α-Dimethylglutarsäure, mit $KMnO_4$ 3,3-Dimethylhexanon(4)-carbonsäure nach folgenden Übergängen:



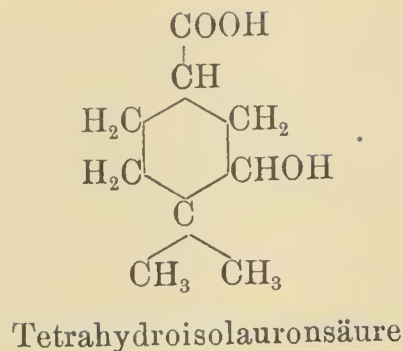
Isolauronsäure $C_9H_{12}O_3$, Dihydroisolauronsäure $C_9H_{14}O_3$, Tetrahydroisolauronsäure $C_9H_{16}O_3$. BLANC (Bl. III, **21**, 830) gibt diesen Säuren folgende Konstitution:



Isolauronsäure

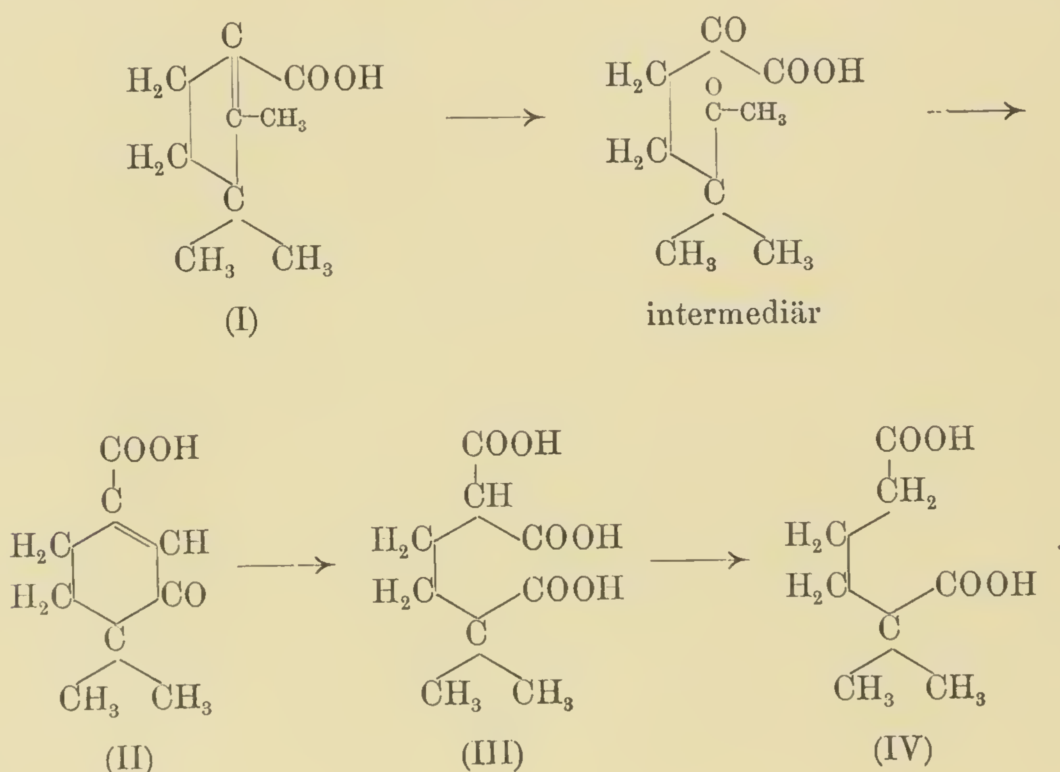


Dihydro-



Tetrahydroisolauronsäure

Die Isolauronsäure bildet sich beim Oxydieren der Isolauronolsäure (I) mit $KMnO_4$ in der Kälte (Koenigs und Meyer, B. **27** [1894], 3467). Perkin (Soc. **73**, 796) sieht sie als Ketosäure an (vgl. auch Blanc, C. r. **130**, 840). Die Isolauronsäure kristallisiert in strohgelben Nadeln vom Smp. 133°; der Smp. ihres Oxims liegt bei 97—98°. Durch Oxydation mit alkalischer Bromlösung bildet die Isolauronsäure (II) die α,α-Dimethylcarboxyadipinsäure (III), die beim Erhitzen CO_2 abspaltet und in α,α-Dimethyladipinsäure (IV) übergeht. Blanc und Perkin nehmen folgende Übergänge an:

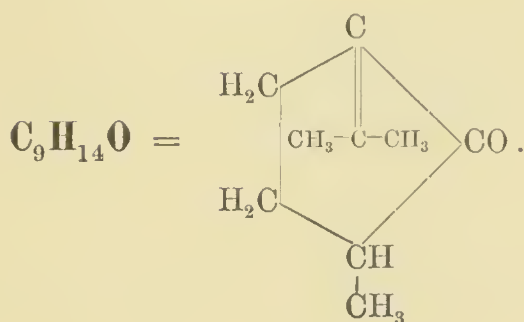


Koenigs und Meyer finden, daß durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 die Isolauronsäure in p-Xylylsäure übergeht, wobei abermals ein Systemwechsel stattfinden müßte.

Die Dihydroisolauronsäure (vgl. oben) bildet sich durch Reduktion der Isolauronsäure mittels Natriumamalgam und schmilzt bei 88—89°.

Die Tetrahydroisolauronsäure wird erhalten durch Reduktion der Dihydroisolauronsäure mit Natrium und Alkohol; Smp. 142—143°. Neben dieser Säure entsteht außerdem das zugehörige Isolauronolid vom Smp. 53—54° (vgl. auch Karl Meyer, Diss. München **1895**).

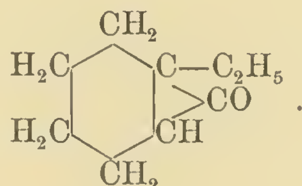
Kampferphoron



Laurent 1837 beschäftigte sich mit der Destillation des kampfersauren Kalks; vgl. auch Berzelius, J. **18**, 502.

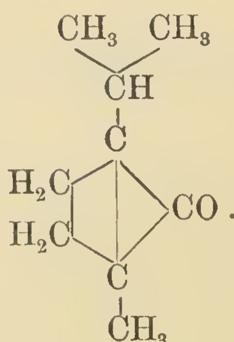
Gerhardt u. Liès-Bodart (C. r. **29** [1849], 506; A. **72**, 293) gewannen bei der Destillation des kampfersauren Kalks ein Produkt, welches konstant bei 208° siedete; sie nannten es „Phoron" und gaben ihm die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$. Mit P_2O_5 gewannen sie ein Produkt, das bei 152° siedete und dem sie die Formel C_9H_{12} zuschrieben; durch Salpetersäure erhielten sie aus diesem „Cumen" ein „Nitrocumen", mit konz. Schwefelsäure „Cumenschwefelsäure".

Kachler (A. **164** [1872], 79) bringt eine Zusammenstellung der Eigenschaften der verschiedenen Phorone (Fittig, aus Aceton mit Ätzkalk, A. **110**, 32; **112**, 311; v. Baeyer aus Aceton mit HCl, A. **140**, 297. Isophoron: Benedikt, A. **162**, 303); für Kampferphoron (vgl. auch die Arbeiten von Limpricht, A. **94**, 246 und Fittig, A. **112**, 311) findet sich angegeben: $d = 0{,}939$. K. gibt an, daß man das Phoron als ein Keton betrachtet; er oxydiert es daher mit Chromsäure und erhält eine Säure $C_6H_{10}O_4$, die er zunächst als Adipinsäure ansieht; später jedoch (A. **166**, 320) kommt Kachler selbst zu der Überzeugung, daß diese beiden Säuren nicht identisch sind. K. gibt (A. **164**, 92) dem Kampferphoron folgende Formel:



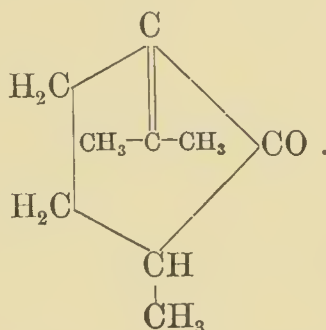
v. Baeyer (B. **3**, 117) ist ebenfalls der Ansicht, daß das Phoron aus Aceton mit dem Kampferphoron isomer, aber nicht identisch sei.

Koenigs und Eppens (B. **25** [1892], 260) untersuchten das Kampferphoron genauer und fanden den $Sdp._{715} = 195-200°$; sie erhielten ein Oxim, ferner ein Tribromphoron $C_9H_{11}Br_3O$, das den Smp. 52° zeigte und oxydierten das Phoron mit $KMnO_4$ zu einer Säure $C_6H_{10}O_4$ vom Smp. 77,5°, die sie als Methylglutarsäure ansprechen. Nach diesen Untersuchungsergebnissen erteilen sie dem Phoron folgende Formel:

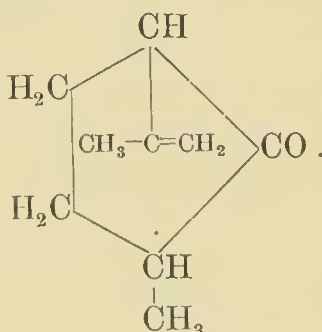


In einer zweiten Abhandlung berichten KOENIGS und EPPENS (B. **26** [1893], 810) über das Kampferphoron und bestätigen die Identität der Säure $C_6H_{10}O_4$ mit der *α*-Methylglutarsäure. Das Kampferphoronoxim soll die Zusammensetzung $C_8H_{14} \cdot C:NOH$ haben und bei 121° schmelzen. Auch das Phenylhydrazon $C_8H_{14} \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ wird dargestellt; es schmelze niedrig. In bezug auf das Oxim sei erwähnt, daß ein Irrtum in der Zusammensetzung vorliegt (vgl. HARRIES und MATFUS, B. **32** [1899], 1343).

SEMMLER (B. **25** [1892], 3520) erteilt alsdann auf Grund seiner Versuche über das Pulegon dem Kampferphoron die auch jetzt noch als richtig angenommene Formel:



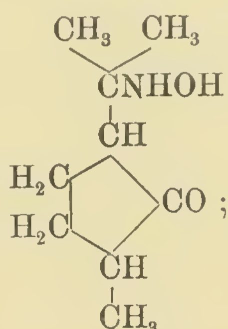
BREDT und v. ROSENBERG (A. **289** [1896], 1) beschäftigen sich ebenfalls mit dem Kampferphoron und stellen als weitere Möglichkeit für die Zusammensetzung des Kampferphorons die folgende hin:



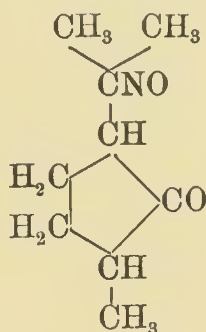
KERP (A. **290**, 143) reduziert das Kampferphoron und erhält einen Alkohol $C_9H_{16}O$ (vgl. dazu SEMMLER, B. **37**, 234). Das Kampferphoronoxim zeigt nach ihm den Smp. 119—120° und die Zusammensetzung $C_9H_{14}NOH \cdot H_2O$; K. spricht dieses Oxim als wasserhaltiges Oxim an. Durch Reduktion des Oxims stellt K. eine Base dar, der er die Zusammensetzung $C_9H_{16}OH \cdot NH_2$ zuschreibt. K. entzieht nach den Angaben von JACOBSEN (B. **10**, 856) dem Kampferphoron mittels P_2O_5 Wasser; er erhält aus 20 g Kampferphoron 3 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 180°; beim

Nitrieren entstand eine Trinitroverbindung vom Smp. 179—180°, die ev. Trinitropseudocumol ist. — Vgl. ferner die Arbeit von KERP und MÜLLER (A. **299**, 193).

HARRIES und MATFUS (B. **32** [1899], 1343) sprechen das Reaktionsprodukt des Kampferphorons mit Hydroxylamin als Oxamin von folgender Konstitution an:



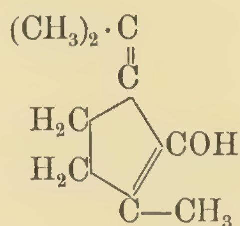
es schmilzt bei 119—120°, das aus ihm dargestellte Oxalat schmilzt bei 154°. Das 7-Nitrosodihydrokampferphoron



wurde aus dem schwefelsauren Kampferphoron-hydroxylamin durch Oxydation mit Kaliumbichromat gewonnen: es schmilzt bei 80—82° zu einer blauen Flüssigkeit.

Durch diese Versuche von H. und M. wird die von SEMMLER angenommene Formel bestätigt.

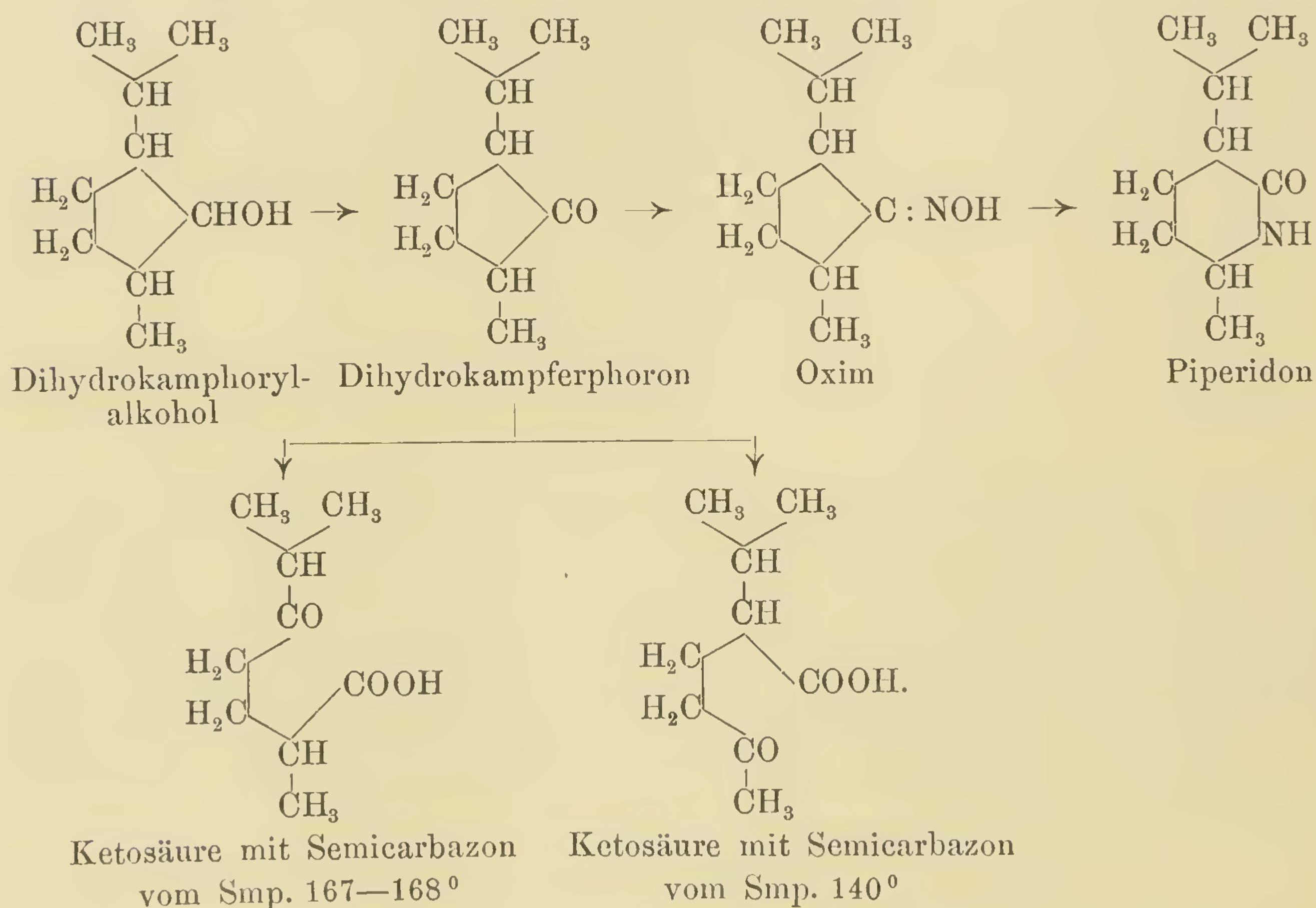
ZELINSKY (Chem. **26** [1902], 1017) zieht außer den angegebenen Formeln noch die Formel



in Betracht.

SEMMLER (B. **35** [1902], 1021; B. **37** [1904], 236) zeigt, daß entsprechend der früher von ihm aufgestellten Formel durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus dem Kampferphoron nicht, wie KERP annimmt, $C_9H_{16}O$, sondern $C_9H_{18}O$, der Dihydrokamphorylalkohol, entsteht: Sdp. 185—192°, $d_{20} = 0{,}899$, $n_D = 1{,}4604$; sein Phenylurethan schmilzt bei 82°, sein Acetat $C_9H_{17}O \cdot C_2H_3O$ hat $\text{Sdp.}_{14} = 92—94°$, $d_{20} = 0{,}930$, $n_D = 1{,}432$. Ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} wird erhalten, wenn man den Alkohol mit der vierfachen Menge wasserfreier Oxalsäure 5 Min. lang zum Sieden erhitzt; Sdp. 144—146°, $d_{20} = 0{,}801$, $n_D = 1{,}4478$. — Das

Dihydrokampferphoron $C_9H_{16}O$ wird durch Oxydation des Alkohols und des Dihydrokampforylalkohols mit Chromsäure erhalten: Sdp. 184—185°, $d_{20} = 0{,}887$, $n_D = 1{,}4389$. Es liefert Semicarbazon vom Smp. 196—197° und ein bei 79° schmelzendes Oxim; das letztere lagert sich leicht in das isomere Piperidon um. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen aus dem Keton zwei Ketosäuren $C_9H_{18}O_2$, von denen die eine ein Semicarbazon vom Smp. 167—168°, sowie eine Oximsäure vom Smp. 75° liefert und bei der Oxydation in α-Methylglutarsäure vom Smp. 77° übergeht; **physik. Eig.**: $Sdp._{14} = 166—168°$, $d_{20} = 1{,}0214$, $n_D = 1{,}4488$. Die zweite Ketosäure $C_9H_{18}O_2$ gibt ein Semicarbazon vom Smp. 140°, siedet unter 14 mm Druck bei 156° und wird von alkalischer Bromlösung zu α-Isopropylglutarsäure vom Smp. 95° oxydiert. — Alle diese Umsetzungen stehen im Einklang mit folgenden Formeln:



Zur Synthese des Kampferphorons aus α-Methylcyklopentanon und Aceton siehe die Arbeiten von Bouveault (C. r. **130**, 415; Bl. III, **23**, 160); über die Spaltung des Phorons in 1,2-Methylcyklopentanon s. Wallach (A. **331**, 318).

Einwirkung von schmelzendem KOH auf Kampfersäure.

Hlasiwetz und Grabowski (A. **145**, 212) unterwarfen die Kampfersäure der Kalischmelze, wobei sie außer Isopropylbernsteinsäure eine zähflüssige Oxykampfersäure erhalten haben wollen.

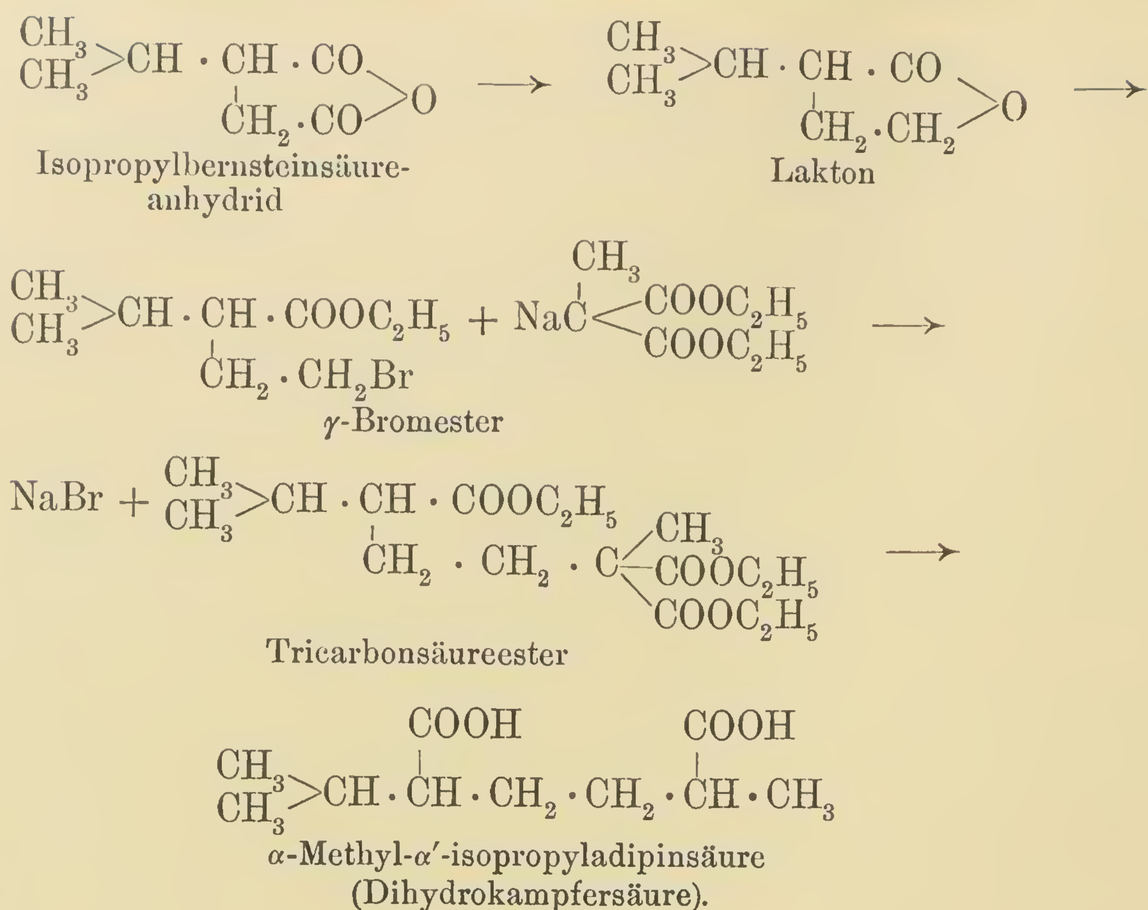
Kachler (A. **169**, 174) zeigte alsdann, daß die vermeintliche Oxykampfersäure ein Gemenge mehrerer Säuren sei.

Auch Mahla und Tiemann (B. **28** [1895], 2151) kommen zu dem Resultat, daß die Oxykampfersäure von Hlasiwetz und Grabowski zu streichen sei, daß die d-cis-Kampfersäure auch beim Schmelzen mit Kali, ebenso wie beim Erhitzen mit Säuren zum Teil in d-cis-trans-Kampfersäure umgelagert werde.

Crossley und Perkin (Proc. 1896/97, Nr. **184**, 217 und Soc. **73**, 1) konstatieren, daß bei der Kalischmelze als flüchtige Säure Essig-, Propion-, Isobutter-, Isovalerian- und Methylisopropylessigsäure erhalten werden; letztere hat die Zusammensetzung $CH(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ und Sdp. 189—191°, gibt ein Anilid vom Smp. 75° und ein p-Toluidid vom Smp. 103—104°. Als Hauptabbauprodukt ist die Säure $C_6H_{13}COOH$, Sdp. 209—210°, anzusehen, ihr Anilid hat den Smp. 105—105,5°. Vielleicht liegt in dieser Säure Dimethyläthylpropionsäure vor. Oberhalb 220° geht eine Säure $C_7H_{15}COOH$ vom Sdp. 230—232° über, die vielleicht mit Methylisopropylbuttersäure identisch ist. Außerdem wurde durch Fraktionierung eine Säure $C_8H_{17} \cdot COOH$ vom Sdp. 240—242° erhalten. — Die nichtflüchtigen Säuren, welche bei der Kalischmelze entstehen, wurden mit Acetylchlorid am Rückflußkühler gekocht. Es wurde das Anhydrid der Isopropylbernsteinsäure $C_7H_{10}O_3$ vom Sdp.$_{45}$ = 164° erhalten, ferner das Anhydrid der Dihydrokampfersäure, dagegen konnten die Resultate von Mahla und Tiemann durch Cr. und P. nicht bestätigt werden. Die Dihydrokampfersäure schmilzt bei 105—106°, ist inaktiv und hat $K = 0{,}00415$, während die Kampfersäure $K = 0{,}0025$ hat. Das Anhydrid der Dihydrokampfersäure $C_{10}H_{16}O_3$ schmilzt bei 103—104°; es geht durch Erhitzen in Dihydrokampfoketon $C_9H_{16}O$ über vom Sdp. 180—181°, dessen Semicarbazon den Smp. 202—203° zeigt; durch verd. Salpetersäure entsteht aus dem Keton eine Säure $C_8H_{14}O_4$ vom Smp. 94°, die mit Balbianos Trimethylglutarsäure identisch sein soll. — Bei der Schmelze mit Ätznatron erhielten P. und C. zum Teil andere Resultate, z. B. eine Pseudokampfersäure vom Smp. 119—120°, die ein Anhydrid vom Smp. 53—54° gab, ferner eine Säure $C_9H_{16}O_4$ vom Sdp.$_{50}$ = 254—257°.

Martine (C. r. **134**, 1437) erhält durch Oxydation des Benzylidenmenthons die α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure vom Smp. 105° und spricht sie als identisch mit der von Crossley und Perkin beim Schmelzen der Kampfersäure mit Kali gewonnenen Dihydrokampfersäure an; vgl. auch Martine (Thèse, Paris **1904**, 44).

Blanc (C. r. **141** [1905], 1030) führt die Synthese dieser Säure aus, indem er von dem Anhydrid der Isopropylbernsteinsäure ausgeht, dasselbe reduziert und dabei ein Gemenge von Laktonen erhält, die mit Phosphorpentabromid behandelt usw. γ-Bromester liefern. Letztere werden mit Natriummethylmalonsäureester behandelt, wobei ein Tricarbonsäureester erhalten wird, welcher verseift eine dreibasische Säure vom Smp. 158° liefert, die beim Schmelzen CO_2 abspaltet und in die α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure vom Smp. 103° übergeht. Die Umsetzungen lassen sich durch folgende Formeln veranschaulichen:



Synthese der Kampfersäure.

Über die Totalsynthese der Kampfersäure vgl. KOMPPA (B. **36** [1903], 4332); über diese Synthese wurde bereits oben bei der Totalsynthese des Kampfers berichtet. Vgl. hierzu ferner die Arbeiten von PERKIN (Soc. **73**, 45; **75**, 909; **85**, 128), sowie PERKIN und THORPE (Soc. **89**, 778, 795).

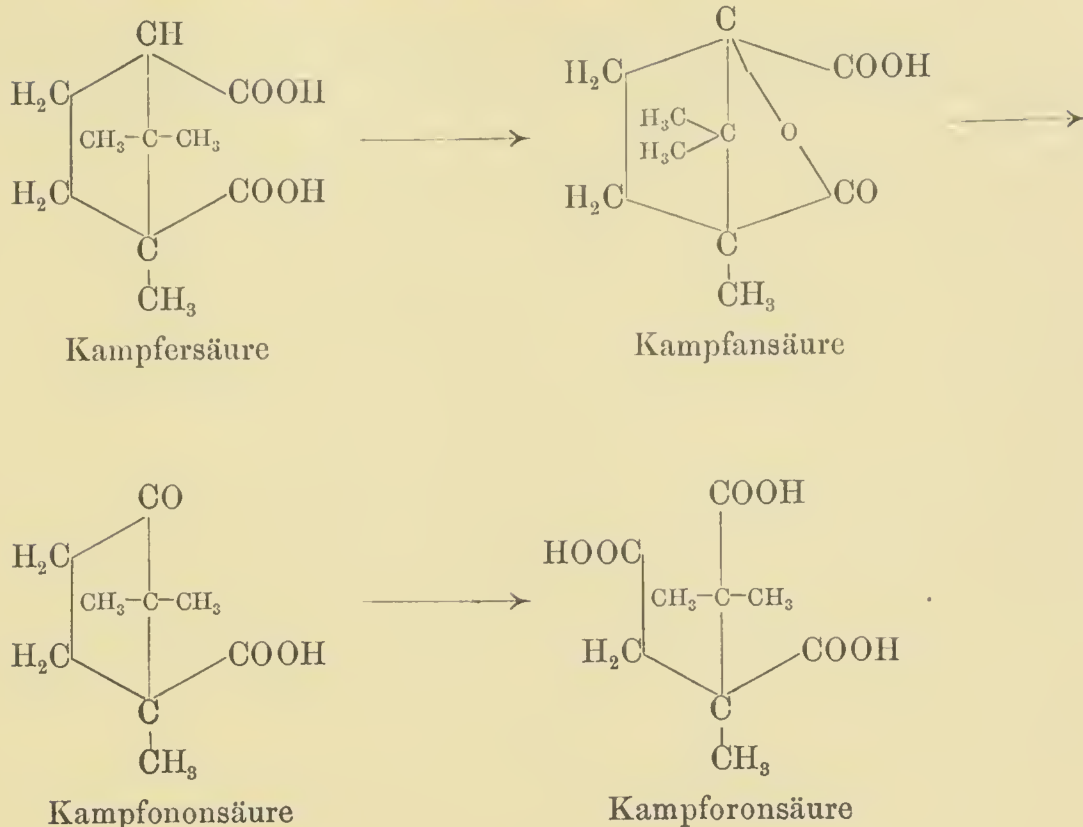
Weitere Oxydationsprodukte der Kampfersäure: Kampfononsäure und Kampforonsäure.

Kampfononsäure $C_9H_{14}O_3$.

Die Kampfononsäure wird durch trockne Destillation des Anhydrids der Homokampforonsäure gewonnen (LAPWORTH u. CHAPMAN, Soc. **75**, 986 und LAPWORTH und LENTON, Proc. **17**, 148), auch durch Oxydation der Dehydrohomokampfersäure (LAPWORTH, Soc. **77**, 1070). Die Kampfononsäure ist zweifellos das primäre Oxydationsprodukt der Kampfansäure (LAPWORTH und LENTON, Soc. **81**, 17), da sie durch weitere Oxydation in Kampforonsäure übergeht.

Kampforonsäure $C_9H_{14}O_6$.

Die Kampforonsäure ist ein weiteres Oxydationsprodukt der Kampfansäure (vgl. diese Säure S. 433) bzw. Kampfononsäure, so daß wir folgende Übergänge haben:



Kampfersäure — Kampfansäure

Kampfononsäure — Kampforonsäure

Daß außer der Kampfersäure bei der Oxydation des Kampfers in größerer Menge noch eine zweite Säure entsteht, wurde bereits von Laurent im Jahre 1837 (A. ch. **63**, 207) beobachtet; vgl. ebenso Blumenau (A. **67**, 119). — Aber erst Schwanert (A. **128**, 77) erbrachte einen exakteren Beweis für die Existenz dieser zweiten Säure in der Darstellung von Salzen dieser Säure und nannte sie „Camphresinsäure". — Jedoch wies Kachler (A. **159** [1871], 286) nach, daß diese „Camphresinsäure" ein Gemenge sei von einer Säure $C_9H_{14}O_6$, die er Kampforonsäure nannte, und Kampfersäure. Die Kampforonsäure wurde aus der Mutterlauge, die von der Kristallisation der Kampfersäure herrührte, dargestellt; aus d-Kampfersäure erhält man l-Kampforonsäure. Kachler fand bereits, daß diese leicht Wasser abspaltet und dabei in ein Anhydrid übergeht. Aus der Kampforonsäure gewann K. die Oxykampforonsäure $C_9H_{12}O_6$ (vgl. unten).

Kachler (A. **162**, 261) erhielt später bei der Oxydation der Kampfolsäure mit kochender Salpetersäure ebenfalls Kampfer- und Kampforonsäure. — K. sieht die Kampforonsäure als zweibasisch an.

Kissling (Diss., Tübingen **1878**) u. Neugebauer (Diss., Würzburg **1883**) halten die Kampforonsäure für eine Laktonsäure.

Hjelt (B. **13**, 796) sieht ebenfalls in der Kampforonsäure eine Laktonsäure.

Täuber (Diss., Breslau **1882**) bringt Mitteilungen über die Kampforonsäure, ebenso vorher Montgolfier (A. ch. V, **14** [1878], 85) und Kachler (B. **13** [1880], 487).

Kachler und Spitzer (M. **5** [1884], 415; **6**, 175) beschäftigen sich von neuem mit der Darstellung der Kampforonsäure und ihrer Salze.

Bredt (A. **226** [1884], 249) berichtigt verschiedene Angaben früherer Forscher, stellt den Mono-, Di- und Triäthylester der Kampforonsäure dar und faßt die Kampforonsäure als dreibasische Säure $C_6H_{11}(CO_2H)_3$ auf, und zwar als Isopropyltricarballylsäure.

Bredt (vgl. auch A. **289**, 1; B. **18**, 2989; **26**, 3047; **27**, 2092; **28**, 316; Naturforscher-Vers. Nürnberg, Chem. Z. **17**, 1385) bringt (A. **292**, 55) weitere Mitteilungen über die Kampforonsäure. Durch trockne Destillation der Kampforonsäure hatte B. Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure und CO_2 erhalten (B. **26**, 3047). Über die verschiedenen Konstitutionsformeln der Kampforonsäure äußert sich B. in dieser Arbeit (vgl. auch Reyher, Diss. Leipzig **1891**; Koenigs, B. **26**, 2337; Hess, Diss. Leipzig **1892** und B. **28**, 2687; Bouveault, Bl. III, **7** [1892], 534; Gillet, Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique III, **27**, Nr. 1, 113). — Bredt sieht im Anschluß an seine früheren Arbeiten die Kampforonsäure nunmehr als Trimethyltricarballylsäure an und hat daraus seine Schlüsse für die Konstitution des Kampfers gezogen.

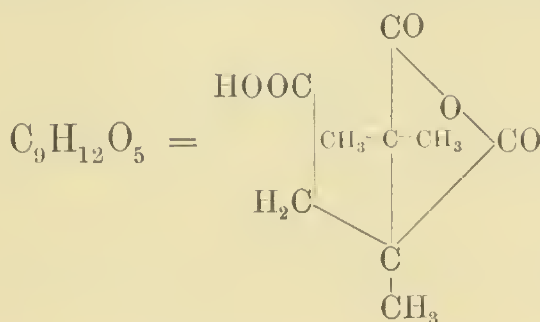
In späterer Zeit beschäftigen sich alsdann Tiemann (B. **28** [1895], 1089), Bredt (A. **292**, 55 und **299**, 131), Hjelt (B. **29**, 1867) und Aschan (A. **302**, 51) mit der Kampforonsäure, ihren Eigenschaften und Derivaten, wie aus den folgenden Angaben ersichtlich ist.

l-Kampforonsäure, physik. Eig. Kristallisiert aus Wasser, Smp. 158° (rasch erhitzt, Aschan, A. **302**, 52), bei 148—150° (Hess, B. **28**, 2687); 100 Teile Wasser lösen bei 20° 16,9 Teile Säure; $[\alpha]_D = -26{,}9^0$ (in Wasser) (B. **28**, 16), $[\alpha]_j = -27{,}2^0$; über die Acidität der sauren Salze vgl. Smith (Ph. Ch. **25**, 193).

Chem. Eig. Der Monomethylester $C_9H_{13}O_6CH_3$ bildet sich (Bredt, A. **292**, 98) beim Stehen des β-Anhydrokampforonsäuremethylesters mit Wasser, oder bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Anhydrokampforonsäure; Smp. 141—142°. — Es müssen natürlich verschiedene Monomethylester existieren, je nach dem Eintritt der Methylgruppe. — Der Dimethylester $C_9H_{12}O_6(CH_3)_2$ bildet sich a) neben dem Trimethylester aus kampforonsaurem Baryum mit Holzgeist und HCl. ferner aus dem α-Anhydrokampforonsäurechlorid und Holzgeist (Bredt, A. **292**, 93); b) nach Aschan (A. **302**, 71) aus α-Anhydrokampforonsäuremethylester und methylalkoholischem Natriummethylat: dickes Öl; c) nach Aschan aus 1 Mol.-Gew. β-Anhydrokampforonsäuremethylester usw. — Der Trimethylester $C_9H_{11}O_6(CH_3)_3$ siedet unter 12 mm Druck bei 155°.

Einen Monoäthylester $C_9H_{13}O_6(C_2H_5)$ erhält Bredt (A. **292**, 104) beim Stehenlassen von Anhydrokampforonsäureäthylester mit Wasser: Smp. 128—129° (vgl. ferner Bredt, A. **226**, 257 und Hjelt, B. **13**, 797). — Der Diäthylester $C_9H_{12}O_6(C_2H_5)_2$ bildet sich neben dem Triäthylester beim Sättigen der Lösung von Kampforonsäure in absolutem Alkohol mit HCl (Hess). — Der Triäthylester $C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ (Bredt, A. **226**, 256; **292**, 101) hat den Sdp. 302°.

Das Anhydrid, Anhydrokampforonsäure



bildet sich bei der Destillation von Kampforonsäure (KACHLER u. SPITZER, M. 6, 186), beim Kochen von Kampforonsäure, suspendiert in absolutem Äther, mit Acetylchlorid (BREDT, A. **292**, 87); vgl. auch ASCHAN (A. **302**, 56): trimetrische Kristalle (FOCK, A. **292**, 87), Smp. 139° (B.), 136—137° (A.), die aus Wasser umkristallisiert werden können. — α-Anhydrokampforonsäuremethylester $C_{10}H_{14}O_5$ entsteht nach ASCHAN (A. **302**, 65) neben dem β-Ester beim Erhitzen des Na- oder Ag-Salzes der Anhydrokampforonsäure mit CH_3J auf 135—140° (vgl. auch BREDT, A. **292**, 95); trimetrisch, Smp. 138°, $Sdp._{12}$ = 166—167°. — β-Anhydrokampforonsäuremethylester $C_{10}H_{14}O_5$ bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Kampforonsäuremonomethylester (A., A. **302**, 63); trimetrisch, Smp. 45°, $Sdp._{10}$ = 156°. — α-Anhydrokampforonsäureäthylester $C_9H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$ entsteht neben der β-Modifikation bei der Destillation von Kampforonsäurediäthylester (BREDT, A. **226**, 257; HJELT, B. **13**, 796; HESS, B. **28**, 2687; BREDT, A. **292**, 104); Smp. 67°.

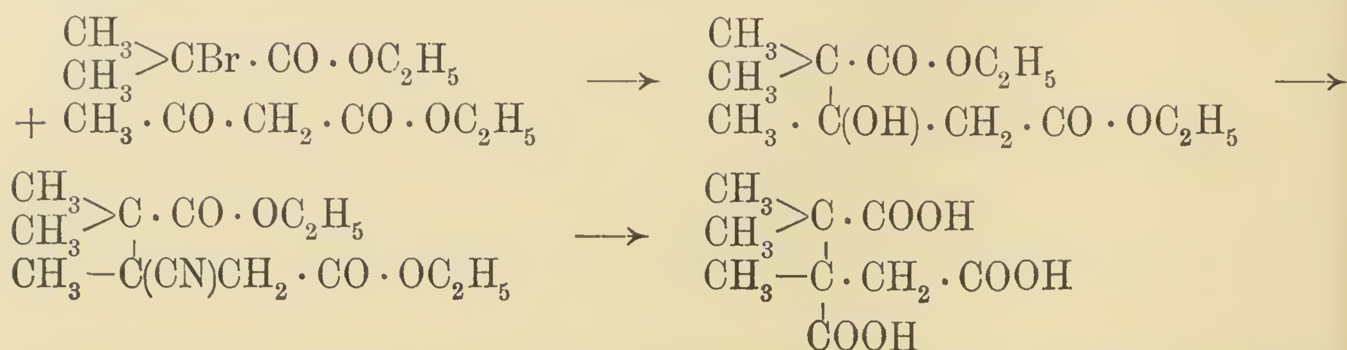
α-Anhydrokampforonsäurechlorid $C_9H_{11}ClO_4$ (KACHLER und SPITZER, M. 6, 193; BREDT, A. **292**, 89): $Sdp._{13}$ = 164—165°. — Das β-Anhydrokampforonsäurechlorid $C_9H_{11}ClO_4$ entsteht neben dem α-Derivat; trimetrisch, Smp. 38—39°, $Sdp._{10}$ = 151°. — Bromanhydrokampforonsäure $C_9H_{11}BrO_5$ (ASCHAN, B. **28**, 20): Rhomboëder, Smp. 158°. (BREDT, B. **28**, 319; A. **299**, 145): Smp. 154°. — Methylester $C_9H_{10}BrO_5 \cdot CH_3$, α-Derivat (BR.): Smp. 100°, $Sdp._{15}$ = 177°; β-Derivat (BR.): Smp. 142°, rhombisch (FOCK). — Ferner beschreibt BREDT ein kristallinisches Bromanhydrokampforonsäurechlorid $C_6H_{10}Br[(CO)_2O] \cdot COCl$, Smp. 168°, und ein flüssiges Bromanhydrokampforonsäurechlorid.

d-Kampforonsäure. ASCHAN (B. **28**, 17) stellt aus den Mutterlaugen der l-Kampfersäure aus l-Borneol d-Kampforonsäure dar: Smp. 158—159°, $[\alpha]_D = +27{,}05°$ (in Wasser, $c = 10$).

i-Kampforonsäure komponiert ASCHAN (B. **28**, 19) durch Zusammengießen der auf 60° erwärmten Lösung von je 1,5 g l- und d-Kampforonsäure in 6 ccm Wasser; Smp. 172°.

Synthese der i-Kampforonsäure. PERKIN und THORPE (Soc. **71**, 1190) (vgl. auch SCHRYVER, Soc. **73**, 68) gehen zur Synthese der Kampforonsäure vom Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester aus, welche sie bei Gegenwart von Zink zu β-Oxy-α,α,β-trimethylglutarsäureester kondensieren; die β Hydroxylgruppe wird gegen Chlor und alsdann gegen Cyan

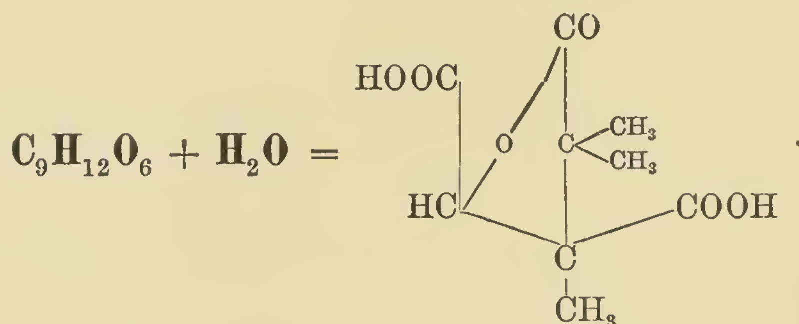
ausgetauscht und der dabei entstehende β-Cyan-α, α, β-trimethylglutarsäureester zu Kampforonsäure verseift. Wir haben folgende Übergänge:



P. und Th. geben den Smp. der i-Kampforonsäure zu 168° an und stellen aus ihr die i-Anhydrokampforonsäure (Soc. **71**, 1191) vom Smp. 136—137° dar. Die Versuche von Komppa zur synthetischen Darstellung der Kampforonsäure und ihrer Abkömmlinge siehe in B. **29**, 1619.

Oxykampforonsäure = Kampforansäure

$C_9H_{12}O_6 + H_2O$ =



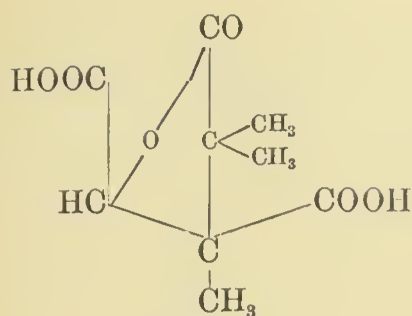
Kachler (A. **159**, 296) und Kachler und Spitzer (M. **9**, 709) erhitzen 25 g Kampforonsäure mit 20 g Brom auf 160—165°, wobei zwei isomere Anhydroverbindungen entstehen. Die α-Säure ist monoklin (v. Zepharovich, M. **9**, 711), schmilzt bei 216,5°; elektr. Leitverm. siehe bei Ostwald (Ph. Ch. **3**, 403). Bredt (A. **299**, 138) gibt für die β-Säure den Smp. 209—210° an. Über die Acidität der sauren Salze vgl. Smith (Ph. Ch. **25**, 193). Über die Titration der Kampforansäure vgl. v. Baeyer und Villiger (B. **30**, 1958); die Säure gibt mit KOH geschmolzen glatt Oxalsäure und Trimethylbernsteinsäure.

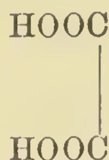
Der Kampforansäuremonomethylester $C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$ (Br.) schmilzt bei 81—83° und bildet entwässert tetragonale Kristalle vom Smp. 157°. — Kampforansäuredimethylester $C_9H_{10}O_6 \cdot (CH_3)_2$ (Br.): Smp. 111°. — Kampforansäureanhydrid $C_9H_{10}O_5$ (K. u. Sp.): Smp. 137°, $Sdp._{10}$ = 175° (Br.).

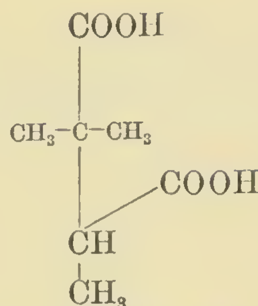
β-Oxykampforonsäure (K. u. Sp.). Über die Acidität der sauren Salze siehe Smith (Ph. Ch. **25**, 193); vgl. ferner Bredt (A. **299**, 157).

Oxydations- bzw. Abbauprodukte der Kampforansäure.

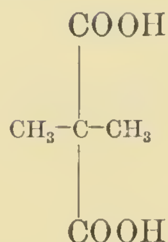
Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure erhielt, wie oben erwähnt, Bredt (B. **18**, 2989; A. **292**, 55; **299**, 131) beim Schmelzen der Kampforansäure mit Kalihydrat, so daß wir folgende Übergänge haben:


Kampforansäure


Oxalsäure


Trimethylbernsteinsäure

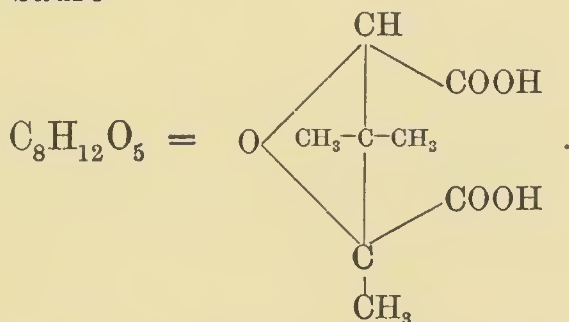
Dimethylmalonsäure



erhalten indirekt aus der Kampfersäure Koenigs und Hoerlin (B. **26** [1893], 2044).

Oxydation der Kampfersäure mit Kaliumpermanganat.

Balbianos Säure



Balbiano (B. **25** [1892], Ref. 640) oxydiert Kampfersäure mit alkalischer Permanganatlösung in der Kälte und erhält abweichend von anderen Forschern (vgl. Täuber, Diss. Breslau **1882**; B. **23**, 218; **24**, 3405) eine neue Säure, die er zunächst als $C_9H_{16}O_8$ zusammengesetzt ansieht. — In der nächsten Arbeit (B. **27** [1894], Ref. 78) erhält B. die neue Säure kristallinisch und bestimmt ihre Zusammensetzung zu $C_8H_{12}O_5$: Smp. 120—121°. In der Mutterlauge von dieser Säure $C_8H_{12}O_5$ war außerdem eine Säure, der ev. die Formel $C_9H_{16}O_6$ zukommt (vgl. Koenigs, B. **26**, 2337).

Mahla und Tiemann (B. **28**, 2157) sehen die Säure von Balbiano als Ketosäure an, während dieser in ihr bis dahin ein alkoholisches Hydroxyl angenommen hatte; M. und T. erhalten aus ihr durch Erhitzen Trimethylbernsteinsäureanhydrid usw.

Wagner (Bl. III, **26**, 1839) sieht die Säure $C_8H_{12}O_5$ ebenfalls als Ketosäure an.

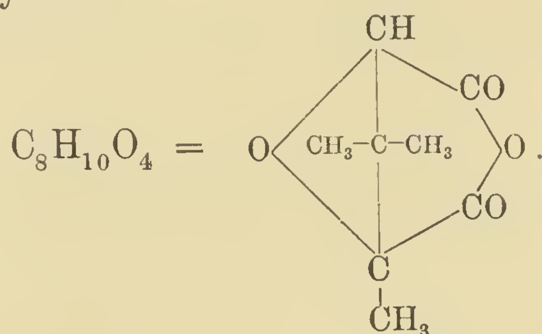
Im Verlauf weiterer Mitteilungen (B. **30** [1897], 289) ändert B. seine ursprüngliche Ansicht und betrachtet die Säure $C_8H_{12}O_5$ nunmehr als Oxydsäure; er weist (B. **32**, 1017) nach, daß die Kampfersäure bei der

Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung quantitativ in Oxalsäure und die Säure $C_8H_{12}O_5$ zerfällt, soweit sie überhaupt angegriffen wird.

Eig. a) der raz. Säure $C_8H_{12}O_5$: Smp. 120—121°, ll. in Wasser; zerfällt beim Erhitzen auf 170 - 220° in CO, H_2O, Trimethylbernsteinsäureanhydrid und Isobuttersäure. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff bildet sich 2, 3, 3-Trimethyl-pentanolid(1,4)-säure(5) und 2, 3, 3-Trimethylpentandisäure (B., R. A. L. V, **8**, 1, 422). Aluminumamalgam ist ohne Einwirkung auf die Säure. Ihr Äthylester reagiert nicht mit p-Bromphenylhydrazin, auch nicht mit Hydroxylamin. HCl wirkt auf sie bei 130—140° nicht ein, dagegen entsteht mit HBr Trimethylbernsteinsäure und Kohlenoxyd.

Dimethylester $C_8H_{10}O_5(CH_3)_2$ zeigt $Sdp._{20} = 164—165°$, $d_{15/15} = 1{,}145$. — Diäthylester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ (B., G. **29**, II, 516): $Sdp._{20} = 175$ bis 176°, $d_{15} = 1{,}0781$.

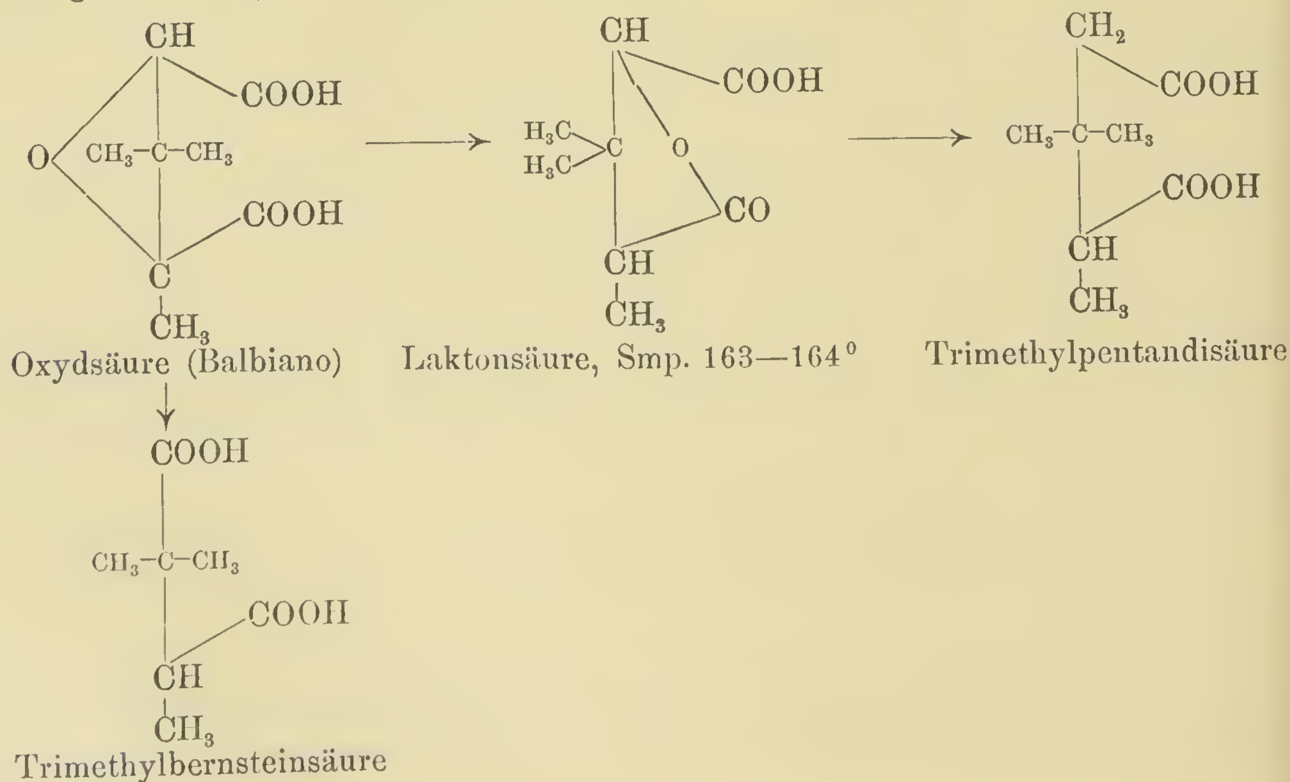
Das Anhydrid



(B., B. **30**, 1901), ist amorph.

Eig. b) der d-Modifikation. Balbiano (B. **32**, 1017) isolierte aus der razemischen Säure mittels des Chininsalzes die d-Modifikation; Smp. 119°, $[\alpha]_D = + 5{,}480°$ (13%ige wäßrige Lösung). Das Chininsalz $C_8H_{12}O_5 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$ schmilzt bei 205—206°.

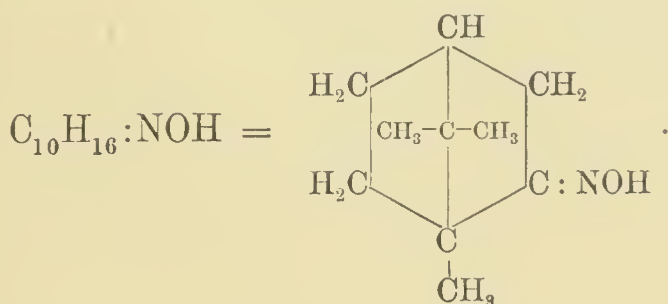
Eig. c) der l-Modifikation: Smp. 117—119°, $[\alpha]_D = -3{,}35°$ (11%ige wäßrige Lösung). — Folgende Formeln erläutern die Umsetzungen:



Reaktionsprodukte des Kampfers mit Ammoniakabkömmlingen (Hydroxylamin, Semicarbazid usw.), salpetriger Säure und Salpetersäure.

Reaktionsprodukt mit Hydroxylamin: **Kampferoxim**

$C_{10}H_{16}:NOH =$



Bald nachdem sich das Hydroxylamin als charakteristisches Reagens für Ketone und Aldehyde erwiesen hatte, wurde es auch Anfang der achtziger Jahre zur Entscheidung der Frage herangezogen, ob im Kampfer ein Oxyd vorliege oder eine zu den genannten beiden Gruppen gehörige Verbindung. Naegeli (B. **16** [1883], 497) stellt das Kampferoxim zuerst dar und gibt dafür an: Smp. 115^0, Sdp. 249—254^0 unter geringer Wasserabspaltung, lösl. in Säuren und Alkalien. Die Oximidogruppe ist im Kampferoxim fester gebunden als in anderen Oximen, denn konz. Salzsäure läßt bei 100—120^0 im Rohr das Kampferoxim unzersetzt; bei 150^0 verkohlt ein Teil, während sich einige Kristalle abschieden. — In einer weiteren Arbeit (B. **16**, 2981) berichtet Naegeli über das salzsaure Salz des Kampferoxims, über das Natriumsalz, über den Äthyläther und über „das Anhydrid des Kampferoxims" (stellte sich später als Nitril heraus). N. selbst sagt von diesem Anhydrid: „der Körper, dem offenbar die einfache Molekularformel zukommt, scheint den Nitrilen verwandt und kann möglicherweise ein solches sein." — Später (B. **17**, 805) kommt Naegeli zu der Ansicht, daß in dem Kampferoximanhydrid kein Nitril vorliegt.

Goldschmidt und Zürrer (B. **17**, 2069) untersuchten, ob ein Nitril vorliegt, erhielten das Amid und verseiften zur „Kampfolensäure". Nichtsdestoweniger sind sie der Ansicht, daß im Kampfer kein Aldehyd, sondern ein Keton vorliegt. — Weitere Klarheit in das Verhältnis des Nitrils zum Kampferoxim brachte erst die Untersuchung der Kampfolensäuren, die sich als ungesättigt herausstellten, bei denen die Ringsprengung an dem die Oximgruppe tragenden Kohlenstoffatom stattgefunden haben mußte (vgl. weiter unten Kampfolennitrile und -säuren).

Zur **Darstellung** des Kampferoxims ist zu bemerken, daß man am besten nach Auwers (B. **22**, 605) in der Weise verfährt, daß man eine Lösung von 10 Tl. Kampfer in 150—200 Tl. Alkohol in einer konz. wäßrigen Lösung mit 7—10 Tl. $NH_3O \cdot HCl$ und 12—17 Tl. NaOH eine Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert usw., oder man kocht nach Angeli und Rimini (G. **26**, II, 35) ein Gemisch von 175—200 g Kampfer, 600 ccm Weingeist, 100 g $NH_3O \cdot HCl$ und 140 g NaOH (in Stangen) 4 Stunden lang

auf dem Wasserbade usw., oder man kocht schließlich nach Béhal (Bl. III, **13**, 835) 1150 g Kampfer mit 2000 g Alkohol (von 95%), 500 g $NH_3O \cdot HCl$ und 500 g ZnO 6 Stunden lang und filtriert kochend heiß: hemimorph, monoklin (Muthmann, A. **250**, 357), enantiomorph dem r-Kampferoxim, Smp. 120°; Smp. 119,5° (Konowalow, Ж. **33**, 46; C. **1901**, I, 1002), Sdp. 249—250°, $[\alpha]_D = -41,38°$ (Beckmann, A. **250**, 354). Kampferoxim liefert mit salpetriger Säure Kampfenylnitramin $C_{10}H_{16}O_2N$ und salpetersaures Kampferimin $C_{10}H_{17}N \cdot HNO_3$; bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entsteht aus ihm Isokampforonsäure, Kampfenylnitramin und etwas Kampfersäure. Bei kurz andauerndem, gelindem Erwärmen mit 20%iger H_2SO_4 bildet sich α-Kampfolensäurenitril, dagegen mit verd. HJ β-Kampfolensäurenitril. Über die Salze vgl. Naegeli (B. **16**, 2981), Beckmann (A. **250**, 355) und Pope (Z. für Kr. **31**, 125; Soc. **75**, 1106). — Bei der Oxydation mit Ferricyankalium bildet sich eine hellblaue Verbindung $C_{20}H_{32}O_2N_2$ (Rimini, C. **1897**, I, 417). Forster (Soc. **71**, 199) oxydiert Kampferoxim mit Kaliumpermanganat. Tafel und Pfeffermann (B. **35**, 1515) erhalten durch elektrolytische Reduktion des Oxims Bornylamin, dagegen gelangt Forster (Soc. **73**, 386) bei der Reduktion mit Na und Amylalkohol zu einem Gemisch stereoisomerer Basen $C_{10}H_{19}N$ (Bornylamin und Neobornylamin). Tiemann (B. **30**, 321) erhält bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder sehr starker Jodwasserstoffsäure in der Wärme neben Kampfolennitril den Isoaminokampfer (vgl. diesen). Forster (Soc. **75**, 1141; **77**, 361) gewinnt durch Einwirkung von Kaliumhypochlorit 1,1-Chlornitrokampfan und die analoge Bromverbindung mit Kaliumhypobromit. Beim Erhitzen mit CH_3J auf 170° entsteht das Hydrojodid des Methylkampferimins $C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH_2\\ | \\ C = N \cdot CH_3\end{array}\right.$ (Forster, Soc. **71**, 191).

Methyläther des Kampferoxims $C_{10}H_{16}:NO \cdot CH_3$ (Brühl, Ph. Ch. **16**, 218): $Sdp._{16} = 97,5—98°$, $d_{20/4} = 0,9603$; siehe daselbst auch über das Brechungsverm. des Äthers. — Forster (Soc. **71**, 1033) gewinnt den Methyläther durch Behandlung des aktiven Kampferoxims in alkoholischer Lösung von Na mit CH_3J: $Sdp._{357} = 181,5—182,5°$, $Sdp._{760} = 210°$, $d_{20/20} = 0,9631$, $d_{20/4} = 0,9605$, $[\alpha]_{D_{20}} = -13,05°$; das Hydrojodid schmilzt bei 157°. $C_{11}H_{19}ON \cdot HNO_3$: Smp. 81—82°, $[\alpha]_D = -16,9°$ (1,3535 g in 25 ccm Benzol).

Äthyläther $C_{10}H_{16}:NO \cdot C_2H_5$ (Brühl, Ph. Ch. **16**, 218), aus Kampferoxim, Natriumäthylat und Äthyljodid darstellbar: Sdp. 208—210°. — Forster (Soc. **71**, 1036) gibt an: $Sdp._{336} = 185°$, $Sdp._{765} = 218—219°$, $d_{23/5} = 0,9470$, $[\alpha]_D = -19,0°$.

Der Benzyläther $C_{10}H_{16}:NO \cdot CH_2C_6H_5$ (Forster, Soc. **71**, 1037): $[\alpha]_D = -16,4°$ in alkohol. Lösung spaltet sich bei der Destillation in Kampferimin und Benzaldehyd.

Die Acetylverbindung des Kampferoxims $C_{10}H_{16}:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Forster, Soc. **71**, 1040) läßt sich aus der in Äther suspendierten Natriumverbindung mittels Acetylchlorid oder, nach Frankfurter und Mayo (Am.

21, 472), durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Kampferoxim bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; $[\alpha]_D$ in alkohol. Lösung $= -45,8^0$.

Benzoylverbindung $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (FORSTER, Soc. 71, 1041): rhombische, sphenoidisch-hemiedrische Prismen (POPE, Z. Kr. 31, 123), Smp. 88—90°, $[\alpha]_D = -40,7^0$ in alkohol. Lösung.

Kampferoximessigsäure $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (FORSTER, HART-SMITH, Soc. 77, 1154), aus Kampferoxim und Chloressigsäure beim Kochen mit alkohol. Natronlauge entstehend: Smp. 100—102°, $[\alpha]_D = -5,9^0$ in Alkohol.

Succinylkampferoxim $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ (FRANKFORTER und M., Am. 21, 473): Sdp. 246°.

Phtalylkampferoxim $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot OC\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (FR. und GLASOE, Am. 21, 474): Smp. 135,5°.

Carbanilidokampferoxim $C_{10}H_{16}NO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (GOLDSCHMIDT, B. 22, 3104), aus Kampferoxim und Carbanil, Smp. 94°.

Kampferoxim und Aldehyde. — Formaldehydkampferoxim $C_{10}H_{16}:NO\cdot CH_2OH + H_2O$, entsteht beim Kochen von Kampferoxim mit Formaldehydlösung (FR. und GL., Am. 21, 475): Smp. 62—63°. — Paraformaldehydkampferoxim $C_{10}H_{16}N\cdot(C_3H_5O_3)$ (FR. und GL., Am. 21, 476): Öl. — Chloralkampferoxim $CCl_3CH\cdot(OH)\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$ (v. HEYDEN Nachf., D.R.P. 66877 und FR. und M., Am. 21, 474): Smp. 82°.

Verbindung $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C(NO)\cdot C(NO)\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$ (?) erhält RIMINI (G. 26, II, 513) bei der Einwirkung einer Lösung von rotem Blutlaugensalz auf eine Lösung von Kampferoxim in konz. Natronlauge: hellblau, Smp. 103—105°.

Kernsubstituierte Halogenkampferoxime. Monochlorkampferoxim $C_{10}H_{15}Cl:NOH$ FR. und GL. (Am. 21, 474) lassen zu einer ätherischen Lösung von Kampferoxim eine solche von Thionylchlorid fließen: Smp. 290°. — Oxim des eigentlichen β-Chlorkampfers $C_8H_{13}Cl\left\langle\begin{array}{l}CH_2 \\ | \\ C:NOH\end{array}\right.$ (FORSTER, Soc. 81, 272): Smp. 134°, $[\alpha]_D = -58,1^0$ (0,5015 g in 25 ccm Chloroform).

Das Benzoylderivat $C_{17}H_{20}ClO_2N$ schmilzt bei 86°, $[\alpha]_D = -28,7^0$ (FORSTER, Soc. 81, 273).

Oxim des eigentlichen β-Bromkampfers $C_8H_{13}Br\left\langle\begin{array}{l}CH_2 \\ | \\ C:NOH\end{array}\right.$ (F., Soc. 81, 271), aus β-Bromkampfer (Smp. 78°) und Hydroxylaminchlorhydrat entstehend: Smp. 156°. $[\alpha]_D = -73,5^0$. Das Benzoylderivat $C_{17}H_{20}BrO_2N$ schmilzt bei 71—73°, $[\alpha]_D = -39,2^0$.

1,1-Bromnitrokampfan $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2 \\ | \\ CBr\cdot NO_2\end{array}\right.$ entsteht nach FORSTER (Soc. 77, 264) aus Kampferoxim oder aus 1-Nitrokampfan mittels KBrO: kristallinische Masse, Smp. 220° (F., Soc. 75, 1145), $[\alpha]_D = -53,8^0$

(2 %ige alkohol. Lösung). Es gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion und liefert mit Zinkstaub und Essigsäure Kampferoxim, mit Zinkstaub allein Kampferoxim, Bornylhydroxylamin oder Bornylamin. Beim Eintragen von 1, 1-Bromnitrokampfan in konz. Schwefelsäure bei 0° entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}BrON$: Smp. 210—220°; letztere geht beim Kochen mit starker Salzsäure in ein Isomeres vom Smp. 240° über, dessen Benzoylverbindung $C_{17}H_{18}BrO_2N$ bei 174—176° schmilzt. — Beide Isomere liefern bei Einwirkung von Natriumhydroxyd ein Nitril $C_9H_{13}N$.

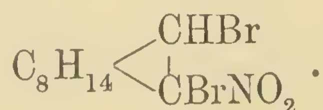
Das 1, 1-Chlornitrokampfan $C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CH_2\\ CCl\cdot NO_2\end{array}$ wird nach FORSTER (Soc. **77**, 263) aus Kampferoxim und alkalischer Chlorlösung erhalten, ferner aus dem Kaliumsalz des Pseudonitrokampfans mittels Chlorwassers; Smp. 217°, $[\alpha]_D = -53{,}1°$ (alkohol. Lösung).

Das 1, 1-Jodnitrokampfan $C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CH_2\\ CJ\cdot NO_2\end{array}$ entsteht nach FORSTER (Soc. **77**, 265) aus Kaliumpseudonitrokampfan in wäßriger Lösung und Jodjodkaliumlösung.

1-Nitrokampfan $C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CH_2\\ CH\cdot NO_2\end{array}$ (stabile Form) wird nach FORSTER (Soc. **77**, 256) aus Bromnitrokampfan (100 g) in 250 ccm Alkohol und 20 g Kali in wenig Wasser gewonnen; Smp. 147—148°, $[\alpha]_D = +4{,}6°$ (0,4992 g in 25 ccm Alkohol). Löst man dieses Nitrokampfan in heißen wäßrigen Alkalien, so erhält man die Salze des Pseudonitrokampfans. Das Nitrokampfan gibt die Nitrosoreaktion und liefert beim Kochen mit alkohol. Kalilauge Kampfer.

1-Pseudonitrokampfan $C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CH_2\\ C:N(OH):O\end{array}$ bildet sich nach FORSTER (Soc. **79**, 258) beim vorsichtigen Ansäuern einer Lösung von Nitrokampfan in Kalilauge: Smp. 74°, $[\alpha]_D = -75{,}6°$ (in Alkohol), geht schnell in die stabile Mod. über und färbt sich mit $FeCl_3$ tief rot. — Benzoylpseudonitrokampfan $C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CH_2\\ C:NO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$: dunkelgrünes Öl, $[\alpha]_D = -19{,}3°$ (in Alkohol).

1-Nitrokampfen $C_{10}H_{15}NO_2 = C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CH\\ CNO_2\end{array}$. FORSTER (Soc. **79**, 646) läßt auf 1,1-Bromnitrokampfan eine absolut alkoholische Lösung von $AgNO_3$ einwirken und erhält dabei 1-Nitrokampfen; Smp. 56°, siedet unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, $[\alpha]_D = +112{,}0°$ (0,5062 g in 25 ccm absol. Alkohol). Es gibt die LIEBERMANNsche Reaktion der Nitrosoderivate; unter Anlagerung von HBr bildet sich aus ihm 2-Brom-1-nitrokampfan $C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CHBr\\ CHNO_2\end{array}$, von Brom 1, 2-Dibrom1-nitrokampfan



$$C_8H_{14}\Big<\begin{array}{l}CHBr\\ CBrNO_2\end{array}.$$

Durch Zinkstaub und Eisessig wird 1-Nitrokampfen zu

1-Aminokampfen $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\| \; CNH_2}$ reduziert (FORSTER, Soc. **79**, 649): Smp. 46°, Sdp.$_{758}$ = 191—192°, $[\alpha]_D = +59{,}7^0$ (alkohol. Lösung), entfärbt Brom in Chloroforml. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bildet sich neben Kampfer ein Körper vom Smp. 79°. — $C_{10}H_{17}N \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$: Smp. 243°; das Sulfat schmilzt bei 256°, das Pikrat $C_{16}H_{20}O_7N_4$ bei 231°. Phenylharnstoff $C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$: Smp. 213°; das Benzoylderivat $C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 157°, $[\alpha]_D = +30{,}9^0$ (0,3701 in 25 ccm absol. Alk.); das Benzylidenderivat $C_{10}H_{15}N{:}CH \cdot C_6H_5$ hat den Smp. 63°. — Durch Behandlung des 1-Aminokampfens mit salpetriger Säure entsteht

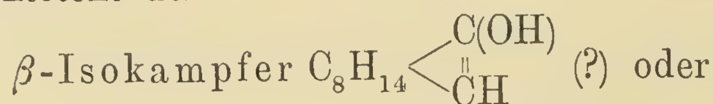
1-Hydroxykampfen (Enolform des Kampfers) $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\| \; C(OH)}$ (FORSTER, Soc. **79**, 651; **81**, 287): Smp. 74°, Sdp.$_{750}$ = 212°, $[\alpha]_D = +34{,}1^0$ (absol. Alkoh.); Mineralsäuren lagern diese Verbindungen in Kampfer um, $FeCl_3$ liefert keine Färbung, ist indifferent gegen Hydroxylamin und Semicarbazid, reduziert jedoch $KMnO_4$ und addiert Brom in Chloroformlösung. Brom bewirkt die Bildung von β-Bromkampfer, Smp. 78°. — Der Methyläther $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\| \; CO \cdot CH_3}$ (F., Soc. **81**, 273), aus Hydroxykampfen, Methyljodid und trocknem Silberoxyd erhältlich, hat: Sdp.$_{766}$ = 193 bis 194°, $d_{20/20} = 0{,}9314$, $[\alpha]_D = -24{,}5^0$ (Benzoll.). — Der Äthyläther $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\| \; CO \cdot C_2H_5}$ zeigt Sdp.$_{760}$ = 203—204°, liefert mit Brom ebenfalls β-Bromkampfer. — Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kampfer unter Bildung von Benzoxykampfen $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\| \; CO \cdot OC \cdot C_6H_5}$ s. LEES, Proc. **18** [1902], 213.

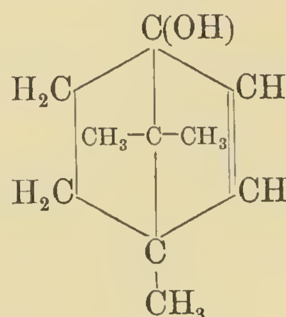
Eine analoge Reihe von Verbindungen leitet sich vom Aminoborneol $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHNH_2}{| \; CHOH}$ ab, das durch Reduktion von α-Aminokampfer mit Na und Alkohol entsteht. Das Aminoborneol liefert mit PCl_5 in Gegenwart von $POCl_3$ (DUDEN und MACINTYRE, A. **313**, 68) das

1-Chlor-2-Aminokampfan $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHNH_2}{| \; CHCl}$: Öl; das Pikrat $C_{10}H_{18} \cdot NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$ schmilzt bei 190° (das 1-Chlor-x-Aminokampfan $C_{10}H_{16}Cl \cdot NH_2$ entsteht aus dem sekundären Nitroderivat des Bornylchlorids durch Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig; KONOWALOW u. KIKINA, C. **1903**, I, 513). — Aus dem 1-Chlor-2-Aminokampfan bildet sich durch Übergießen mit Natronlauge das

Kampfenamin $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C \cdot NH_2}{\| \; CH}$ (DUDEN, B. **33**, 481; vgl. auch D. und M., A. **313**, 70): $d_{20} = 0{,}9399$, Sdp.$_{748}$ = 205—207°, $n_D = 1{,}4935$,

$[\alpha]_D = -4^0\,9'$ (2,3475 g in 14,924 g Holzgeist); es ist gegen Brom ungesättigt und gibt mit konz. Salzsäure wiederum Chlorkampfanamin; $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$: Smp. 250°; $(C_{10}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$: Smp. 267—268°; $C_{10}H_{17}N \cdot HAuCl_4$: Smp. 57—58°, Nitrat: Smp. 198—199°, Sulfat: Smp. 272°, Pikrat: Smp. 214 bis 215°. — Acetylderivat $C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$: Smp. 100°. — Der Kampfenylharnstoff $C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 190°. Benzolsulfonylkampfenamin $C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$: Smp. 95—96° (D., B. **33**, 477, 482, 483). — Läßt man salpetrige Säure auf Kampfenamin einwirken, so entsteht der





(vgl. Duden und Macintyre, A. **313**, 75): Smp. 102°, $[\alpha]_D = +17^0\,39'$ (Holzgeist); dieser ist im Aussehen und Geruch dem Kampfer ähnlich, addiert Brom und HBr und wird von Kaliumpermanganat oxydiert, ist dagegen gegen Chrom und Eisessig ziemlich beständig.

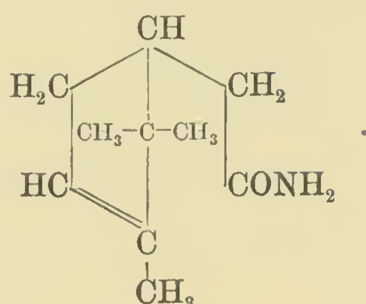
Der Phenylcarbamidsäureester $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 112°.

Zur Konstitution der Aminokampfene und ihrer Abkömmlinge ist zu bemerken, daß wir es ev. gar nicht mit Aminokampfenen, sondern Aminobornylenen zu tun haben, wie in obigen Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt; weitere Versuche müssen entscheiden, welche von allen diesen Verbindungen in die Kampfenreihe gehören, oder ob sie ev. alle zur Kampferreihe zu rechnen sind.

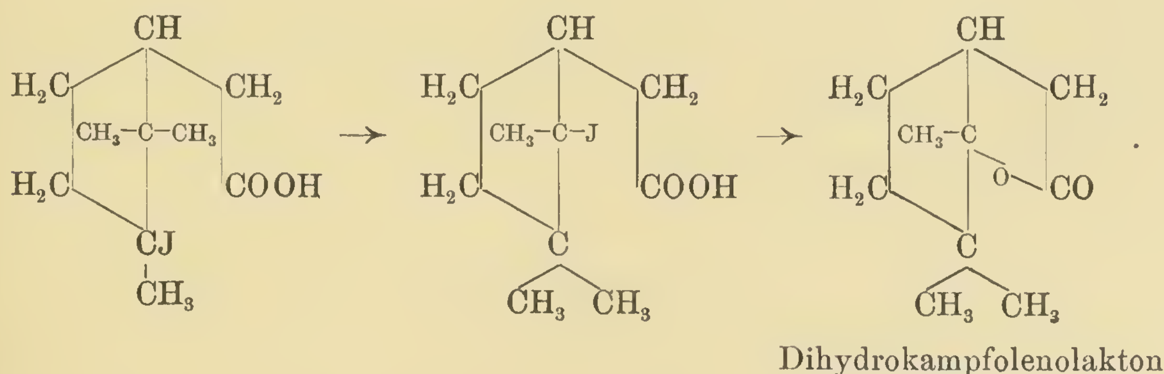
Wasseranlagerungs- bzw. -abspaltungsprodukte des Kampferoxims.

Isokampferoxime, Kampfolensäureamide $C_{10}H_{17}ON$. Sowohl durch Anlagerung von Wasser an Kampferoxim und nachfolgende Abspaltung von Wasser können die Kampfolensäureamide gewonnen werden, als auch, und zwar besser, aus den Kampfolensäurenitrilen durch Wasseranlagerung bzw. aus dem α- und β-kampfolensauren Ammonium durch Wasserabspaltung. — Naegeli (B. **17**, 805) erhielt durch mehrstündiges Verseifen des Nitrils der Kampfolensäure ein Amid, ebenso Goldschmidt und Schmidt (B. **17**, 2071) beim Erhitzen von kampfolensaurem Ammonium auf 250°; Smp. 125°. In beiden Fällen hat man es hauptsächlich mit dem α-Kampfolensäureamid zu tun.

α-Kampfolensäureamid:

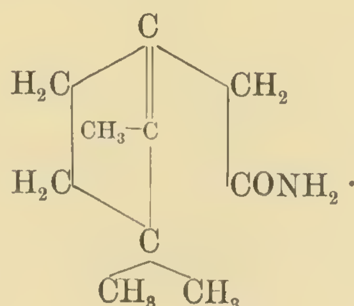


(Über die Konstitution der Amide vgl. unten die Kampfolensäuren.) Das α-Derivat ist optisch aktiv und wird durch 5stündiges Kochen des α-Kampfolensäurenitrils mit $30^0/_0$igem alkohol. Kali gewonnen (Naegeli, B. **17**, 805; Béhal, Bl. III, **13**, 837; Tiemann, B. **29**, 3009, 3013) oder durch Erhitzen von α-kampfolensaurem Ammonium auf über 200° (Goldschmidt und Schmidt, B. **17**, 2071), schließlich durch Verdunsten einer wäßrigen Lösung von Kampfolenamidin $C_9H_{15}\cdot C(NH)NH_2$ (Pinner „Imidoäther", S. 200): Smp. 125° (N.), 130° (P.), $[\alpha]_D = -4{,}4^0$ (alkohol. Lösung). Es wird durch konz. Mineralsäuren in das β-Amid übergeführt, verd. Schwefelsäure liefert bei vorsichtigem Erwärmen Isoaminokampfersulfat, dagegen entsteht nach Blaise u. Blanc (C. r. **129**, 108) bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit α-Aminokampfolen. Bei dreitägigem Stehen von α-Kampfolenamidhydrojodid an feuchter Luft bildet sich Dihydrokampfolenolakton (Béhal, Bl. III, **13**, 839); letzteres ist ein Abkömmling der β-Kampfolensäure, so daß die Jodwasserstoffsäure die Umlagerung bewirkt haben muß, wobei das Jod bzw. die OH-Gruppe mit der CH_3-Gruppe den Platz getauscht hat (Pinakolinumlagerung):

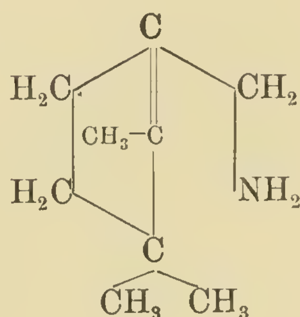


Dihydrokampfolenolakton

Das β-Kampfolensäureamid

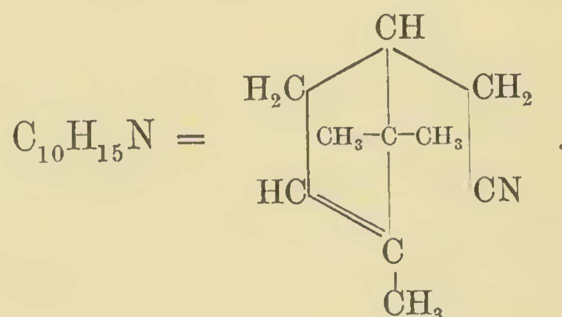


ist inaktiv und wird nach Tiemann (B. **28**, 1083, 2168) und nach Béhal (Bl. III, **13**, 837) durch Behandeln des α-Amids mit konz. Mineralsäuren gewonnen, oder nach Tiemann (B. **30**, 245) beim Erhitzen von β-Kampfolensäurenitril mit 30%iger alkohol. Kalilauge, oder bei mehrstündigem Erhitzen von β-kampfolensaurem Ammonium im Rohr auf über 200°, beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung von neutralem salzsaurem Isoaminokampfer bis zum beginnenden Sieden, schließlich beim Kochen von Dihydrokampfolenimid $C_{10}H_{17}ON$ mit Alkalien (T., B. **30**, 329): Smp. 86°; es geht durch konz. Mineralsäuren schließlich in Isoaminokampfer über. Nach Blaise und Blanc (C. r. **129**, 107) entsteht bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit β-Aminokampfolen:



Kampfolensäurenitrile. Durch Wasserabspaltung aus dem Kampferoxim mittels Acetylchlorid stellte Naegeli (B. **16**, 2981) sein Kampferoximanhydrid dar; er hielt es nicht für ein Nitril (B. **17**, 805). Goldschmidt und Zürrer (B. **17**, 2069) erkennen die Nitrilnatur. Goldschmidt (B. **20**, 485) gewinnt das Nitril durch Einleiten von HCl in das geschmolzene Oxim, Balbiano (G. **16**, 133) erhält es beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Kampfophenylhydrazin: $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl = C_{10}H_{15}N + C_6H_5(NH_2)\cdot HCl$. Genau so wie bei den Amiden stellte es sich heraus, daß das Rohnitril keine einheitliche Verbindung ist. Wallach (A. **269**, 330) gibt für das Rohnitril an: Sdp. 226—227°, $d_{20} = 0{,}910$, $n_{D_{20}} = 1{,}46648$.

α-Kampfolensäurenitril

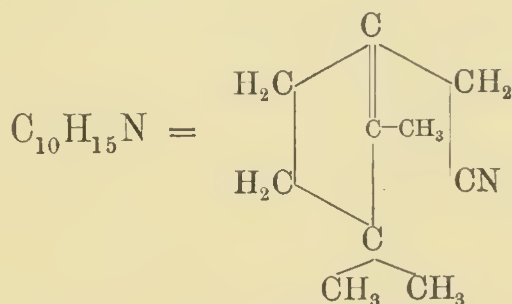


Béhal (Bl. III, **13**, 838) gibt an, daß, je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kampferoxim ist, um so mehr Nitril der α-Säure entsteht; Tiemann (B. **28**, 1083) erwärmt nur kurze Zeit Kampferoxim mit 20%iger Schwefelsäure. T. (B. **29**, 3007) erhält das α-Nitril neben α-Kampfolensäureamid und Dihydrokampfolenolakton bei

$^1/_4$ stündigem Kochen von 1 Tl. Kampferoxim mit 3—4 Tl. 25%iger Schwefelsäure: $d_{23} = 0{,}9152$, $n_{D_{23}} = 1{,}46653$; über das Brechungsvermögen vgl. BRÜHL (Ph. Ch. **16**, 218). α-Kampfolensäurenitril geht bei der Einwirkung von konz. Säuren erst in das β-Nitril und dann in Isoaminokampfer über, beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung liefert es α-Kampfolensäureäthylester und Isoaminokampfer, von alkohol. Kali wird es viel langsamer in das Amid umgewandelt als das Nitril der β-Säure.

β-Kampfolensäurenitril

$C_{10}H_{15}N$ =



entsteht nach TIEMANN (B. **28**, 2167) beim Behandeln des α-Nitrils mit konz. Mineralsäuren (z. B. Jodwasserstoffsäure); T. (B. **28**, 1083; **30**, 243) erhitzt z. B. 1 Tl. Kampferoxim mit 1 Tl. Jodwasserstoffsäure 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade: Sdp. gegen 225°, $d_{20} = 0{,}90935$, $n_{D_{20}} = 1{,}47047$. Bei längerer Einwirkung von konz. Mineralsäuren entsteht Isoaminokampfer.

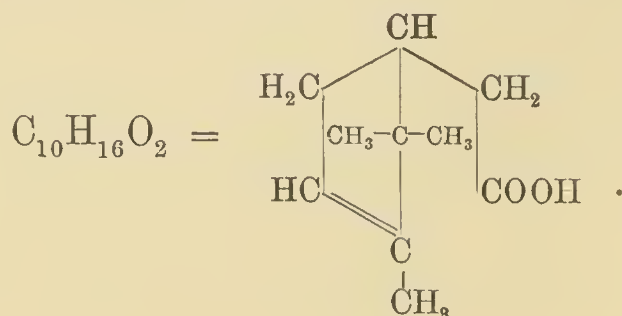
Kampfolensäuren (Oxykampfer) $C_{10}H_{16}O_2$.

KACHLER und SPITZER (M. **3**, 216; **4**, 643; B. **15**, 1343, 2336; **16**, 2525; **17**, 2400) stellen aus dem β-Dibromkampfer vom Smp. 115°, der wahrscheinlich α,β-Dibromkampfer ist, durch Behandlung mit Natriumamalgam usw. eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (Oxykampfer) dar. NAEGELI (B. **16**, 497) konnte durch Einwirkung von Salzsäure auf Kampferoxim keine Kampfolensäure gewinnen; vgl. dagegen KONOWALOW (Ж. **33**, 45; C. **1901**, I, 1002), welcher diese Säure durch Einwirkung von konz. HCl bei 120° erhielt. — GOLDSCHMIDT und ZÜRRER (B. **17**, 2070) erhalten aus dem Nitril $C_{10}H_{15}N$ eine Säure, die sie Kampfolensäure nennen, und welche bei 254—255° siedet; vgl. auch GOLDSCHMIDT (B. **17**, 2717). Später wird der Oxykampfer als identisch mit der Kampfolensäure erkannt. K. und S. finden: Sdp.$_{753}$ = 265,5°, $d_{20} = 1{,}0$. — WALLACH (A. **269**, 338) beobachtet: Sdp. 258—261°, $d_{19} = 0{,}992$, $n_D = 1{,}47125$. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung bildet sich eine Säure $C_{10}H_{18}O_4$. GOLDSCHMIDT (B. **20**, 484) erhält beim Glühen des Ca-Salzes einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}. WALLACH (A. **269**, 338) erhält beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 200° einen gesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{18}; W. beobachtet ferner für die Kampfolensäure $K = 0{,}00170$ und folgert aus der Molekularrefraktion, sowie aus dem Ver-

halten gegen Brom und $KMnO_4$ ihre ungesättigte Natur; es wird eine Säure $C_{10}H_{18}O_4$ erhalten: Smp. 140—141°, $K = 0{,}00250$. — Es stellte sich jedoch heraus, daß diese Kampfolensäure kein einheitliches Produkt ist, sondern daß sie je nach der Art der Darstellung aus wechselnden Mengen der α- und β-Kampfolensäure besteht.

α-Kampfolensäure

$C_{10}H_{16}O_2$ =

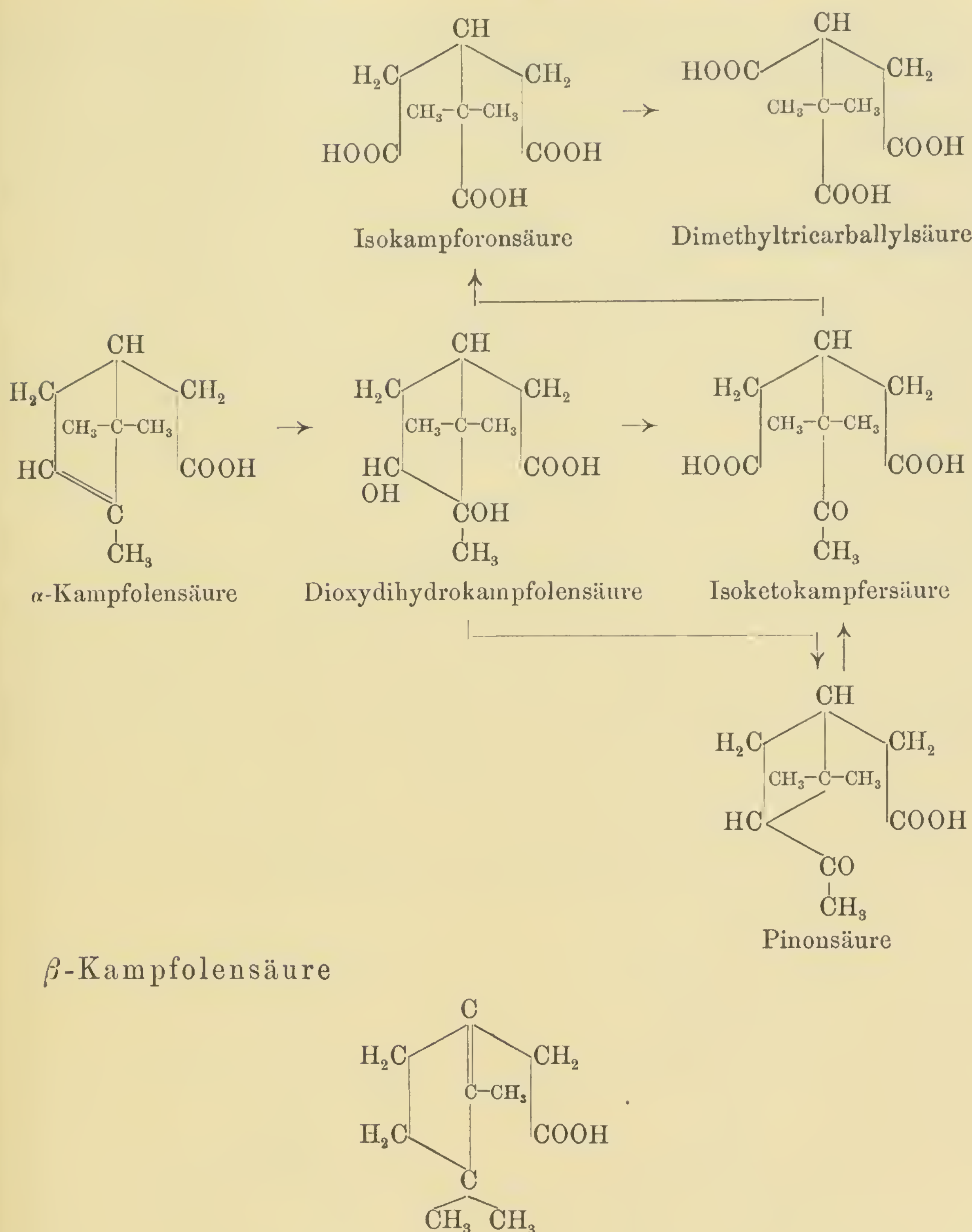


Über die verschiedenen Konstitutionsformeln, die man für diese Säure angenommen hat, vgl. Bredt (B. **26**, 3055), Tiemann (B. **30**, 405), Blanc (Bl. III, **19**, 357) und Bouveault (Bl. III, **19**, 565). — Béhal (Bl. III, **13**, 842) und Tiemann (B. **28**, 2169) gewinnen sie durch rasches Verseifen von α-Kampfolensäureamid mit alkoholischem Kali; nach T. entsteht sie auch neben Oxydihydrokampfolensäure bei mehrtägigem Erhitzen des Nitrils mit alkohol. Kali usw.: Sdp. 256°, $d_0 = 1{,}0092$, $n_D = 1{,}4690$. Die Säure ist rechtsdrehend und zersetzt sich beim Kochen mit wenig Natrium viel langsamer in CO_2 und Kampfolen als die β-Säure; beim Erhitzen mit konz. Säuren geht sie in Dihydrokampfolenolakton über; bei anhaltendem Kochen zerfällt sie in Kampfolen C_9H_{16} und CO_2. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch führt zunächst zu Oxyisokampfersäure $C_{10}H_{16}O_5$ (vgl. Thiel, B. **26**, 922 und Tiemann, B. **28**, 1079; **29**, 3006; **30**, 404), alsdann zu Isokampforonsäure usw., dagegen bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht anti-Dioxydihydrokampfolensäure $C_{10}H_{18}O_4$ (Tiemann und Semmler, B. **29**, 529, 3014), l-Pinonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, Isokampforonsäure und Dimethyltricarballylsäure (Tiemann, B. **29**, 3023). —

Der Äthylester $C_{10}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$ (T., B. **29**, 3013; vgl. Béhal, C. r. **119**, 799; **120**, 927; C. **1895**, I, 50, 1146): Sdp. 222—224°.

Nitrokampfolensäure $C_{10}H_{15}NO_4$ (Kachler und Spitzer, M. **4**, 648 und Zürrer, B. **18**, 2228): Smp. 170°. — Die Amidokampfolensäure $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2$ entsteht aus der vorigen Verbindung durch Reduktion mittels Zinn und Eisessig (Kachler und Spitzer, M. **4**, 650); ihr Chlorhydrat $C_{10}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ schmilzt bei 250°.

Zur Konstitution der α-Kampfolensäure ist zu bemerken, daß sie sich aus den Abbauprodukten, die bei der Oxydation entstehen, ergibt; namentlich sind die Dimethyltricarballylsäure, die Isooxykampfersäure und die Isokampforonsäure von Wichtigkeit. — Wir haben folgende Übergänge (vgl. auch Pinen, Bd. II):



β-Kampfolensäure

Über die verschiedenen Konstitutionsformeln vgl. Tiemann (B. **30**, 262), Blanc (Bl. III, **19**, 357), Bouveault (Bl. III, **19**, 565), sowie Wagner und Slavinsky (B. **32**, 2082, Anm.). — Nach Tiemann (B. **28**, 1083) entsteht die Säure beim Erwärmen von Isoaminokampfer mit verd. Chlorwasserstoffsäure. Nach Béhal (Bl. III, **13**, 842) und Tiemann (B. **28**, 1082, 2169; **30**, 246) beim Verseifen des Amids und Nitrils der Säure durch alkoholisches Kali; ferner beim Erhitzen von syn-Oxydihydrokampfolensäure mit verd. Säuren (T., B. **30**, 409): Smp. 52°, Sdp. 245° (T.) bzw. Smp. 53,5°, Sdp. 247—248° (B.). Mol.-Verbrennungswärme 1362,4 Kal. (Berthelot und Rivals, A. ch. VII, **7**, 40), Neutralisationswärme 13,2 Kal. (Berthelot, A. ch. VII, **7**, 51).

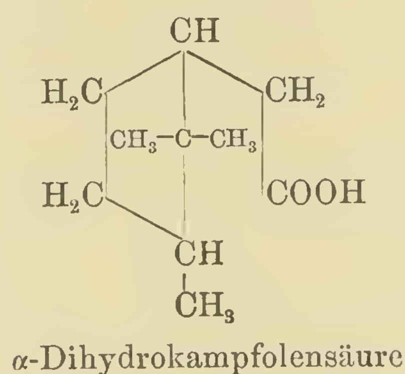
Chem. Eig. der β-Kampfolensäure. Beim Erhitzen mit konz. Säuren bildet sich Dihydrokampfolenolakton; bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht zunächst das Anhydrid der *α*-syn-Dioxydihydrokampfolensäure, bei der Oxydation mit verd. Chamäleonlösung erhält man *β*-Dioxydihydrokampfolensäure, Kampfolonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und die zersetzliche 3, 4, 4-Trimethylheptanol-2-disäure (T., B. **30**, 249) (?). Beim Oxydieren mit HNO_3 entstehen Isokampforonsäure, *α, α*-Dimethylglutarsäure und *α, α*-Dimethylbernsteinsäure. Das Nitrokampfolenolid $C_{10}H_{15}O_4N$ entsteht beim Einleiten von $1^1/_2$ Mol.-Gew. NO_2 (Kachler, Spitzer, M. **4**, 648; Zürrer, B. **18**, 2228; Béhal und Blaise, Bl. III, **15**, 27; Tiemann, B. **30**, 412); leitet man nur 1 Mol.-Gew. NO_2 ein und kocht dann mit $KHCO_3$, so bildet sich Nitrosokampfolenolid $C_{10}H_{15}NO_3$. — Beim Kochen mit Na entsteht Kampfolen C_9H_{16}. — In Ligroin absorbiert die *β*-Kampfolensäure 1 Mol.-Gew. HJ, das entstandene Hydrojodid wird von Wasser in HJ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_3$ zerlegt. — Durch Brom wird das Bromdihydrokampfolenolakton erzeugt.

Der Äthylester $C_{10}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$ siedet bei 221°, $d_0 = 0{,}9491$ (Béhal).

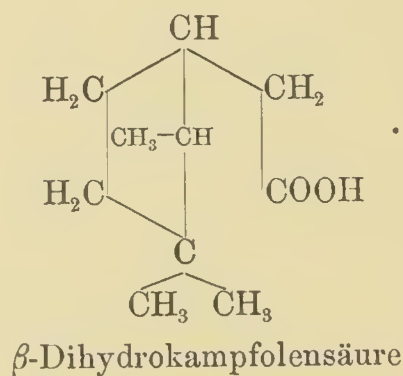
Das Nitrosokampfolenolid $C_{10}H_{15}O_3N$ besteht in zwei Mod., a) Coeruleoderivat (Béhal und Blaise, Bl. III, **15**, 26): blaue Tafeln, Smp. 134,5° und b) Leukoderivat: farbloses Pulver, das sich in der Hitze in das Coeruleoderivat umwandelt.

Über die Konstitution und alle diese Übergänge vgl. weiter unten.

Dihydrokampfolensäuren $C_{10}H_{18}O_2$. Von den beiden Kampfolensäuren leiten sich folgende beiden Dihydrokampfolensäuren ab:

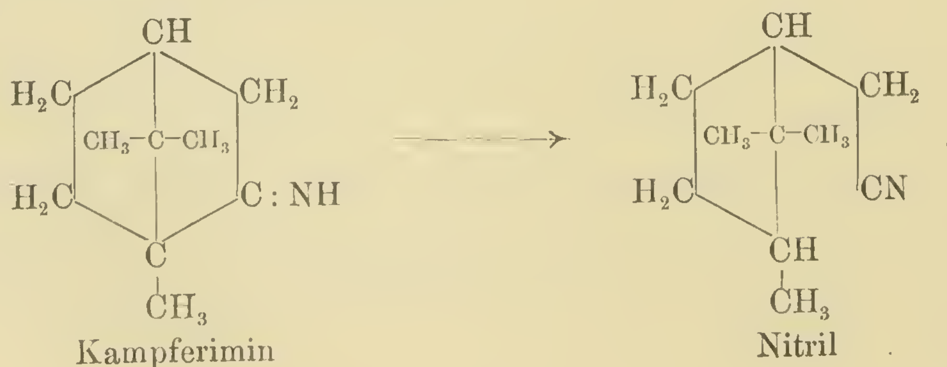


α-Dihydrokampfolensäure



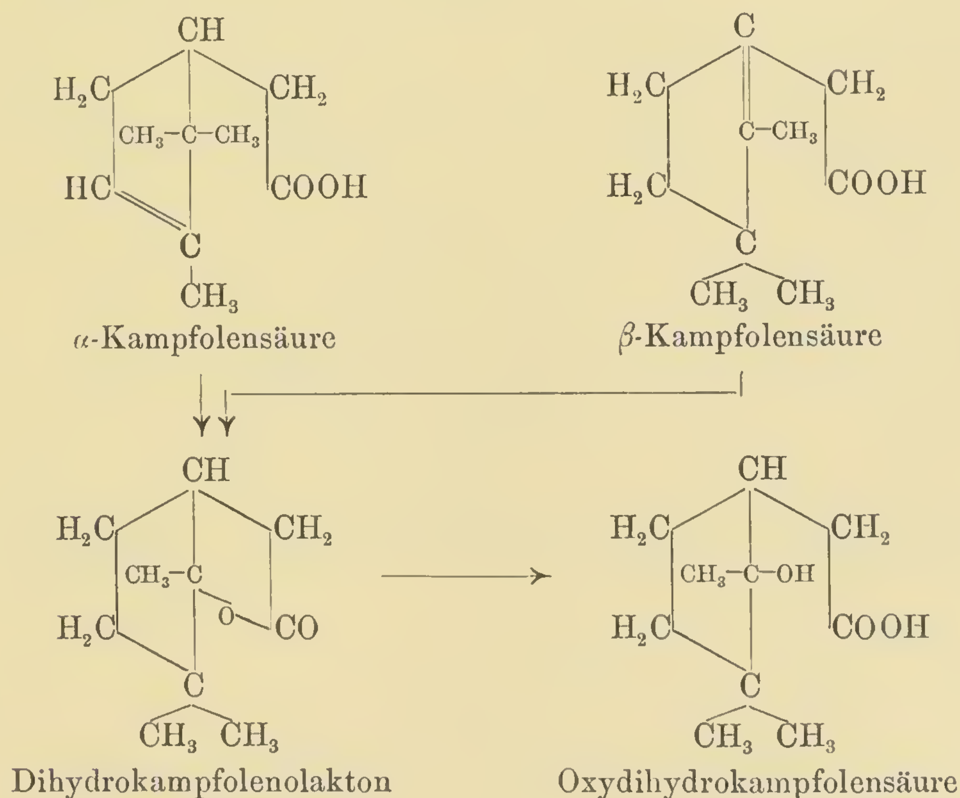
β-Dihydrokampfolensäure

Die *α*-Dihydrokampfolensäure bildet sich beim Verseifen des bei 225 bis 228° siedenden entsprechenden Nitrils $C_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CN$, welches nach Mahla und Tiemann (B. **33**, 1932) durch Umlagerung des Kampferimins beim Erhitzen gebildet wird:



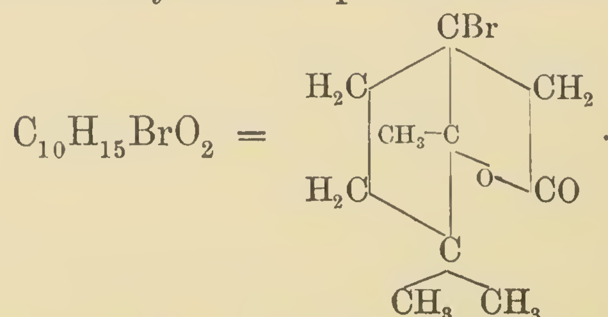
Sdp.$_{22}$ = 160°, unter gewöhnlichem Druck bei 258°, $d = 0{,}9805$, α_D = + 28° 26′ (10 cm), bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung entsteht aus ihr eine Oxysäure $C_8H_{15}(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Smp. 275°. — Das Amid $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ schmilzt bei 143°. — Der Äthylester $C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5$ siedet bei 230°.

Von der β-Dihydrokampfolensäure, die in freiem Zustande nicht bekannt ist, leitet sich die Oxydihydrokampfolensäure $C_{10}H_{18}O_3$ ab, welche nach Tiemann (B. **28**, 1084) aus ihrem Lakton, dem Dihydrokampfolenolakton, durch heiße Kalilauge entsteht: Smp. 105°. Tiemann (B. **30**, 408) sieht die bei 105° schmelzende Oxydihydrokampfolensäure als die syn-Form an (OH und $CH_2\cdot CO_2H$ in cis-Stellung); die anti-Form entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Pinonsäure mit konz. alkohol. Kali auf 280° (Tiemann, B. **30**, 409): Smp. ca. 105°. Die syn-Form geht in das Dihydrokampfolenolakton $C_{10}H_{16}O_2$ über; letzteres Lakton läßt sich auch aus der α- oder β-Kampfolensäure erhalten, wenn diese Säuren mit Jodwasserstoffsäure oder anderen starken Säuren behandelt werden: Smp. 30°, Sdp. 255°, dabei teilweise in Kampfolensäure übergehend, Mol.-Verbrennungswärme 1352,8 Kal. (Berthelot und Rivals, A. ch. VII, **7**, 48). Beim Oxydieren mit Chromsäuregemisch entsteht aus ihr das Anhydrid $C_{10}H_{16}O_3$ der Dioxydihydrokampfolensäure $C_{10}H_{18}O_4$ (T., B. **28**, 2174). Wir haben folgende Übergänge:



Das Dihydrokampfolenolakton entsteht auch bei dreitägigem Stehen von akt.-Kampfolenamidhydrojodid an feuchter Luft (Béhal, Bl. III, **13**, 839), bei kürzerem Kochen von α- oder β-Kampfolensäure mit HJ (T., B. **30**, 405), oder bei längerem Kochen von Kampferoxim mit mäßig verd. H_2SO_4 (T., B. **30**, 405); ferner scheidet es sich beim Stehen der wäßrigen Lösung von salzsaurem Isoaminokampfer aus (T., B. **28**, 1084, 2170).

Ein Bromdihydrokampfolenolakton



(T., B. **30**, 414) entsteht beim Eintragen von Brom in Chloroform in eine Lösung von Kampfolensäure in Chloroform: Smp. 146°.

Einen wichtigen Beitrag zur Erkennung der Konstitution der *β*-Kampfolensäure liefern die Oxydationsprodukte. Durch $KMnO_4$ entsteht, wie wir sahen (Béhal, C. r. **121**, 465 und T., B. **30**, 242) primär die *β*-Dioxydihydrokampfolensäure, welche bei weiterer Oxydation mit Chromsäure die Dimethylhexanonsäure liefert, die auch bei der Oxydation der *β*-Kampfolytsäure (vgl. diese) entsteht. Die Dimethylhexanonsäure liefert weiterhin *α*, *α*-Dimethylglutarsäure und Dimethylbernsteinsäure:

Dimethylglutarsäure → Dimethylbernsteinsäure

β-Kampfolensäure → Dioxysäure → Dimethylhexanonsäure

intermediäre Diketosäure → ölige Säure → Isokampferphoron

Isokampferphoron = Δ^2-1, 1, 2-Trimethylcyklohexenon-(4). Als Zwischenprodukt erhält Tiemann (B. **30**, 249) bei der eben erwähnten Oxydation der *β*-Kampfolensäure mit $KMnO_4$ eine ölige Säure, welche bei

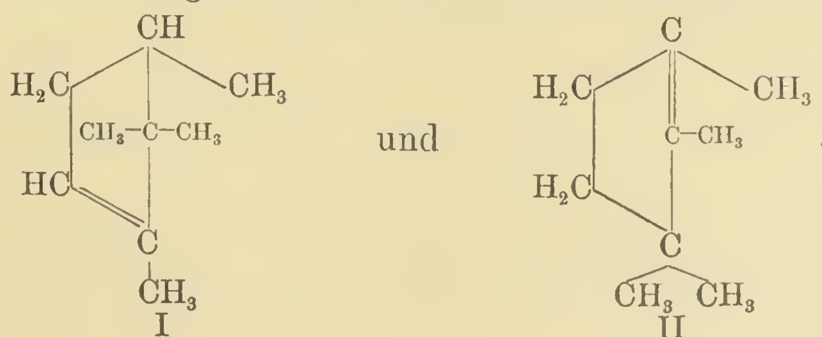
der Einwirkung von verd. Schwefelsäure CO_2 abspaltet und Isokampferphoron gibt: Sdp. 217°, d_{20} = 0,9424; Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$, Smp. 211°; Oxaminooxim $C_9H_{15}<{NOH \atop NHOH}$ Smp. 153°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Isokampferphoron Dimethylhexanonsäure und Dimethylglutarsäure (vgl. obige Formeln). — Die Bildung des Isokampferphorons würde ähnlich vor sich gehen wie jene der Isokampforonsäure (vgl. diese).

Kampfolen C_9H_{16}. Aus den beiden Kampfolensäuren läßt sich durch Erhitzen CO_2 abspalten, wobei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Kampfolen, entsteht. Bereits Delalande (A. **38**, 340; vgl. auch Guerbet, C. r. **118** [1894], 286 u. 340) hatte aus Kampfolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} gewonnen, ebenso Kachler (A. **162**, 266) bei der Destillation von kampfolsaurem Kalium mit Natronkalk: Sdp. 135—137°. Zürrer und Goldschmidt (B. **20**, 484) erhielten einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} durch trockne Destillation von α-kampfolensaurem Calcium; Thiel (Diss., Leipzig 1892; B. **26**, 922) erhält eine gleich zusammengesetzte Verbindung durch Destillation der α-Kampfolensäure. Béhal (C. r. **119**, 799, 858 und Bl. III, **13**, 844) gewinnt durch Sieden der β-Kampfolensäure über wenig Natrium einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}; nach Tiemann (B. **30**, 594) geben α- und β-Kampfolensäure beim Überhitzen CO_2 ab und gehen in C_9H_{16} über. Errera (G. **23**, II, 508) erhält einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} aus Kampfelylaminchlorhydrat und $AgNO_2$. Nach Tiemann (B. **30**, 594) sollen alle diese Kohlenwasserstoffe identisch sein, Béhal ist jedoch anderer Ansicht. **Eig.**: Sdp. 134°, d_0 = 0,8115 (G.), Sdp. 135,5°, d_0 = 0,8134 (B.), Sdp. 133—135°, d_{20} = 0,8034, n_D = 1,44406 (T.). Thiel findet Sdp. 129—130,5°, $d_{14,5}$ = 0,8034, M. R. = 41,08; gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ β-Dimethyllävulinsäure und nimmt glatt zwei Atome Brom auf. HJ wandelt C_9H_{16} bei 280° in Hexahydropseudocumol C_9H_{18} um. — Das Nitrosochlorid $C_9H_{16}\cdot NOCl$ (Guerbet, A. ch. VII, **4**, 356; vgl. Béhal, Bl. III, **13**, 845) bildet eine indigoblaue Kristallmasse. — Dikampfolen $(C_9H_{16})_2$ bildet sich nach Guerbet beim Schütteln von Kampfolen mit Vitriolöl: Sdp. 266—270°, d_0 = 0,8993.

Über Isokampfolen C_9H_{16}, welches beim Behandeln von Kampfolenhydrojodid mit Alkalien gewonnen wird, berichten Béhal (Bl. III, **13**, 845) und Tiemann (B. **30**, 599).

Über Amidokampfolen (aus dem Nitril der Isolauronolsäure) siehe Blaise und Blanc (C. r. **129**, 106, ferner Bl. III, **21**, 973).

Für das Kampfolen kommen nach seiner Bildung aus α- und β-Kampfolensäure zunächst folgende beide Formeln in Betracht:

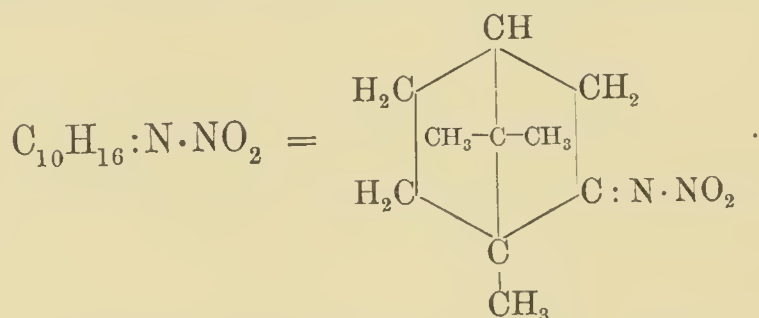


Formel II erklärt die Reaktionen des Kampfolens, d. h. besonders den Übergang in die β-Dimethyllävulinsäure und die Bildung der blauen Nitrosochloridverbindung. Sind nun wirklich alle Kampfolene identisch, dann müßte bei der trocknen Destillation der α-Kampfolensäure ein Übergang in die β-Säure stattfinden; eine ähnliche Umlagerung sowie Wasserstoffabspaltung müßte bei der Bildung aus der Kampfolsäure vor sich gehen. Formel I würde die Bildung der Dimethyllävulinsäure nicht erklären. Es muß dahingestellt bleiben, ob bei dem vermuteten Übergang der α- in die β-Kampfolensäure intermediäre Dreiring- und Vierringbildung usw. statthat.

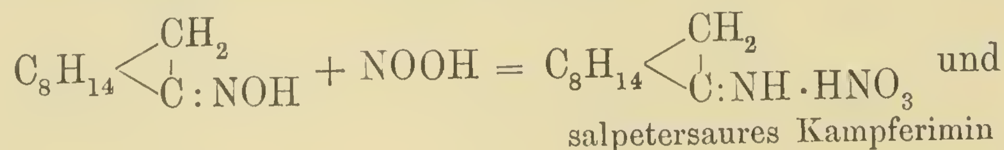
Kohlenwasserstoff C_9H_{18} oder $C_{10}H_{20}$. WALLACH (A. **269** [1892], 343) reduziert die Kampfolensäure mit Jodwasserstoff und erhält dabei einen Kohlenwasserstoff, von dem er mehr dazu neigt, ihm die Formel C_9H_{18} zuzuschreiben: Sdp. 134—136°, $d_{20} = 0{,}773$, $n_D = 1{,}42491$. Bei der hohen Einwirkungstemperatur 180—200° und durch die rauchende Jodwasserstoffsäure (1,96) können Umlagerungen stattfinden, namentlich könnte der Fünfring auch in einen Sechsring übergehen; ist aber ein Fünfring vorhanden, so dürfte dem Kohlenwasserstoff eher die Formel $C_{10}H_{20}$ zukommen, da das Kampfolen C_9H_{14} ungesättigt ist und niedriger siedet.

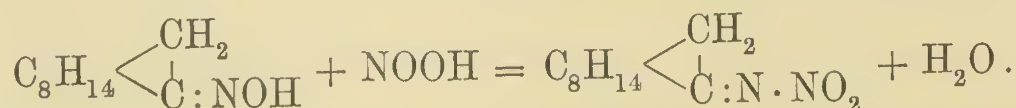
Derivate des Kampferoxims mit salpetriger Säure.

Kampfernitrimin (Pernitrosokampfer)



Läßt man auf Oxime salpetrige Säure einwirken, so erhält man unter Stickstoffoxydulentwicklung die Ketone bzw. Aldehyde zurück. Eine ganze Anzahl cyklischer Ketone reagiert jedoch nicht in diesem Sinne, sondern aus ihnen entstehen charakteristische Zwischenprodukte, die Nitrimine (Pernitrosoverbindungen und Isonitrosoverbindungen) und Imine; so entstehen aus dem Kampferoxim folgende Körper:





Über die Konstitution dieser Nitrimine ist man sich jedoch keineswegs

einig, sondern ANGELI und RIMINI, die Entdecker dieser Verbindungen fassen sie als Pernitrosoverbindungen auf, so die Kampferverbindung als: $C_8H_{14}<\overset{CH_2}{\underset{C(NO)_2}{|}}$, indem sie die Bindung der beiden NO-Gruppen unentschieden lassen, jedoch nicht ein Nitroimin annehmen. Vgl. über die Konstitution auch ANGELUCCI (C. **1904**, I, 727) und SCHOLL über Nitrimine (C. **1905**, I, 432, sowie A. **341**, 172; **345**, 363). Die Nitrimine sind zum Teil sehr reaktionsfähig, so liefert z. B. Kampfernitrimin mit Semicarbazid das Semicarbazon des Kampfers usw. TIEMANN (B. **28**, 1080) und MAHLA und TIEMANN (B. **29**, 2810) faßten zuerst den Pernitrosokampfer als Kampfenylnitramin $C_8H_{14}<\overset{CH}{\underset{C\cdot NH\cdot NO_2}{\|}}$ auf.

Man erhält das Kampfernitrimin nach ANGELI und RIMINI (G. **26**, II, 36; B. **28**, 1078), TIEMANN (B. **28**, 1080) und TIEMANN und MAHLA (B. **29**, 2810), wenn man Kampferoxim in Eisessiglösung mit salpetriger Säure behandelt oder neben Kampferimin beim Eintröpfeln von verd. H_2SO_4 in ein Gemisch aus Kampferoxim (gelöst in Äther) und überschüssiger konz. Natriumnitritlösung, oder nach ANGELI (G. **26**, II, 30) aus Kampferoxim und Isoamylnitrit; Smp. 43°. Aktiven Pernitrosokampfer erhält FORSTER (Soc. **71**, 197) bei kurzer Einwirkung von verd. Salpetersäure auf Kampferoxim und bei Einwirkung von NO_2 auf die Lösung des Kampferoxims in Chloroform. — Man unterscheidet die stabile Form vom Smp. 39° von der labilen Form, die bei 65—70° schmilzt; die stabile Form (Pseudosäure) gibt keine Eisenchloridreaktion und mit NH_3 in ätherischer Lösung kein Ammoniumsalz, während die labile Form die Eisenchloridreaktion gibt und durch NH_3 auch in Benzollösung als Ammoniumsalz ausgefällt wird (HANTZSCH und DOLLFUSS, B. **35**, 260).

ANGELI (R. A. L. V, **6**, II, 26) faßt den Pernitrosokampfer nicht als Kampfenylnitramin auf, weil er nicht mit Diazomethan reagiert. Über razemischen Pernitrosokampfer vom Smp. 28° vgl. BLANC und DESFONTAINES (C. r. **136**, 1143).

Erhitzt man nach MAHLA und TIEMANN (B. **29**, 2807) Kampfernitrimin mit Ammoniak, so entsteht Kampferimin; HJ führt das Kampfernitrimin in Kampfer über. Bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit $KMnO_4$ wird d-Kampfersäure gebildet. Mit alkohol. Kali resultiert Kampferimin und das Salz $K\cdot C_{10}H_{15}N_2O_2$; aus den Lösungen dieses Salzes wird durch Säuren eine Verbindung abgeschieden, die sich leicht in verd. wäßriger Kalilauge löst und zuerst gegen 57° schmilzt, nach einmaligem Schmelzen jedoch bei 43°. — Kalte konz. Schwefelsäure führt das Kampfernitrimin in N_2O und Isokampfer über.

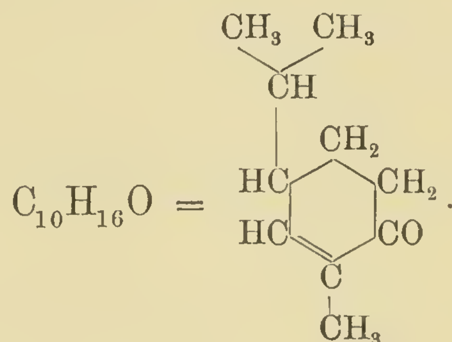
α-Chlorpernitrosokampfer $C_{10}H_{15}ClO_2N_2 = C_8H_{14}<\overset{CHCl}{\underset{C:N:N:O}{|}}$ (?) (mit O-Brücke unter C : N : N : O)

ANGELI und SCURTI (R. A. L. V, **12**, I, 430) stellen diese Verbindung aus Pernitrosokampfer und Chlor in mit HCl gesättigtem Eisessig bei Gegenwart

von Jod und etwas Eisenfeile dar: Smp. 127°; sie liefert mit $KMnO_4$ Kampfersäure, mit konz. H_2SO_4 Isokampfenon, dagegen mit verd. Säuren oder Alkalien α-Chlorkampfer, mit Hydroxylamin das Oxim des α-Chlorkampfers, mit NH_3 α-Chlorkampferimin, mit Alkalien in alkoholischer Lösung den isomeren Chlorisopernitrosokampfer (Angeli, Angelico und Castellana, R. A. L. V, **12**, I, 431) vom Smp. 75°; liefert den isomeren Chlorpseudopernitrosokampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix} CCl \cdot N \cdot O \\ | \quad\; | \quad | \\ CH \cdot N \cdot O \end{matrix}$ (?): gelbe Kristalle vom Smp. 90°, gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure α-Chlor-α'-nitrokampfer; das Chlorhydrat $C_{10}H_{15}ClO_2N_2 \cdot HCl$ schmilzt bei 162°; das Pikrat bei 155°.

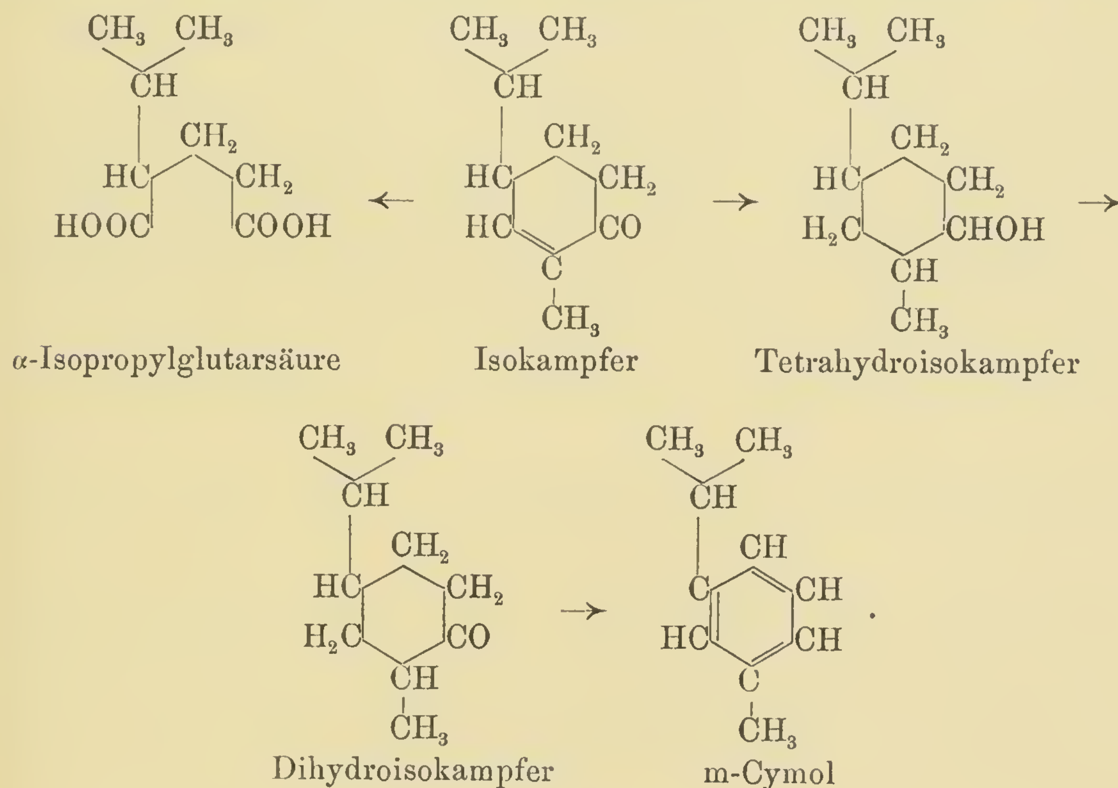
Brompernitrosokampfer $C_{10}H_{15}BrO_2N_2$. Angeli u. Rimini (G. **26**, II, 46) erhielten ein α-Derivat vom Smp. 114°, das durch Alkalien in die β-Modifikation vom Smp. 67° übergeführt ward. Dieses β-Derivat spaltete sich viel leichter als das α-Derivat mit Vitriolöl in N_2O, HBr und Isokampfenon $C_{10}H_{14}O$. Nach Angelico (R. A. L. V, **9**, II, 47) entstehen die α- und β-Verbindung gleichzeitig bei der Einwirkung von Brom auf Pernitrosokampfer. Die beiden isomeren Verbindungen geben mit $KMnO_4$ Kampfersäure, mit Hydroxylamin werden in alkalischer Lösung das β-Kampferdioxim, bei Gegenwart von Natriumacetat α- und δ-, wahrscheinlich auch γ-Kampferdioxim gebildet (A., R. A. L. V, **9**, II, 49; G. **30**, II, 295); außerdem entsteht hierbei eine Verbindung vom Smp. 208°. — Dibrompernitrosokampfer $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$ schmilzt nach A. und R. bei 133°.

Isokampfer, Isofenchon



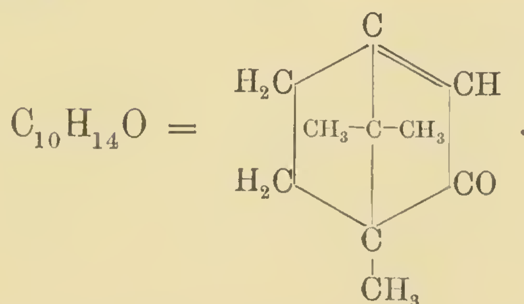
Angeli und Rimini (G. **26**, II, 36) tragen allmählich 10 g Kampfenylnitramin in 120 g Vitriolöl bei 0° ein. Denselben Isokampfer erhält Rimini (G. **26**, II, 509; C. **1897**, I, 417), wenn er 1 Tl. der Pernitroso- oder der Isopernitrosoverbindung aus Fenchonoxim in 10 Tl. eiskaltes Vitriolöl einträgt; Sdp. 216°. Nach Tiemann und Mahla (B. **29**, 2807) ist jedoch noch zu prüfen, ob die beiden Isokampfer aus Kampfer und Fenchon identisch sind. Vgl. auch über die Konstitution Rimini (R. A. L. V, **9**, I, 163), Angeli (R. A. L. V, **6**, II, 26) sowie Spica (G. **31**, II, 286). — Mahla und Tiemann (B. **29**, 2816) finden: $Sdp._{33}$ = 115—117°, $n_D = 1{,}4798$, $d_{21} = 0{,}9191$; er kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd. — Durch Oxydation entsteht aus ihm α-Isopropylglutarsäure. Durch Reduktion bildet sich Tetrahydroisokampfer. Spica (G. **31**, II, 286)

geht vom Oxim des Isokampfers aus, das er durch Reduktion in das Amin $C_{10}H_{19}\cdot NH_2$ vom Sdp. 201° überführt; mit salpetriger Säure entsteht aus diesem der Tetrahydroisokampfer $C_{10}H_{20}O$, mit Kaliumcyanat der Harnstoff $C_{10}H_{19}NH\cdot CO\cdot NH_2$ vom Smp. 155°; der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ wurde aus dem Phosphat des Amins dargestellt: Sdp. 169—171°. Dieser Kohlenwasserstoff wurde in Eisessiglösung mit HBr behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert und oxydiert; hierbei entstanden dieselben Säuren, wie aus dem m-Cymol. — Der Dihydroisokampfer $C_{10}H_{18}O$ gibt mit Benzaldehyd eine bei 217° schmelzende Benzalverbindung. — Folgende Formeln mögen die Übergänge erläutern:


α-Isopropylglutarsäure ← Isokampfer → Tetrahydroisokampfer → Dihydroisokampfer → m-Cymol.

Kampfenone.

Kampfenon



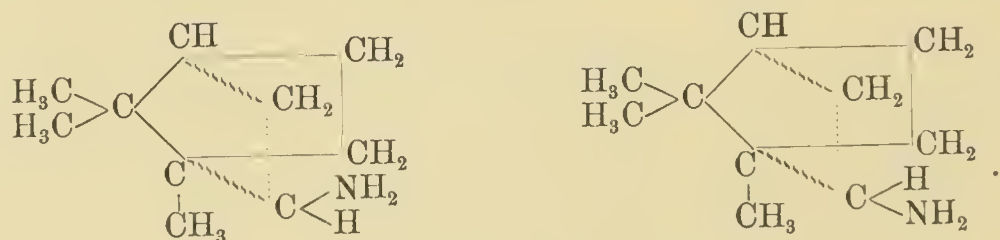
Angeli (G. **23**, II, 351; **24**, II, 44, 317) erhält aus Diazokampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C<\begin{matrix}N\\ \Vert\\ N\end{matrix}\\ CO\end{matrix}$ durch Erhitzen Kampfenon und Azokampfanon $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot N:C\\ CO \quad\quad OC\end{matrix}>C_8H_{14}$. Smp. des Kampfenons 168—170°. Kampfenon wird von Natrium und Alkohol zu Kampfer reduziert, nimmt zwei Atome Brom auf und liefert mit HBr Bromkampfer. Das Oxim $C_{10}H_{14}:NOH$

(ANGELI und RIMINI, B. **28**, 1078) schmilzt bei 132° und liefert mit HNO_2 Pernitrosokampfenon $C_{10}H_{14}O_2N_2$. — Das Bromkampfenon $C_{10}H_{13}BrO$ entsteht nach A. und R. (G. **26**, II, 51) beim Behandeln von Kampfenondibromid mit alkohol. Kali: Smp. 70°. — Kampfenonhydrobromid (vgl. unter Bromkampfer) bildet sich bei zweitägigem Stehen von Kampfenon mit HBr in Eisessig (A. und R., G. **26**, II, 49): Smp. 114°. — Das Kampfenondibromid schmilzt bei 58—59°. — Das Pernitrosokampfenon (A. und R., B. **28**, 1078) schmilzt bei 47°. — Über das Verhalten des Kampfenons gegen Hydroxylamin vgl. HARRIES und MATFUS (B. **32**, 1342); die Genannten stellen fest, daß sich aus Kampfenon kein Oxamin bildet, so daß die Lage der doppelten Bindung neben der Ketogruppe noch zweifelhaft erscheint.

Isokampfenon $C_{10}H_{14}O$ erhielten zuerst ANGELI und RIMINI (G. **26**, II, 47) beim Eintragen von β-Brompernitrosokampfer in kaltes Vitriolöl; ANGELICO und MONTALBANO (G. **30**, II, 292) lassen zu 40 g gut gekühlter konz. H_2SO_4 allmählich $^1/_2$ g Isobrompernitrosokampfer zufließen; Smp. 92°, das Oxim schmilzt bei 170°. Das Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3$ erhalten A. und M. als gelb gefärbtes Pulver, das sich bei 233° zersetzt.

Reduktionsprodukte des Kampferoxims. Bornylamine, 1-Aminokampfane.

Zur Konstitution der Bornylamine ist vorweg zu bemerken, daß die beiden bisher bekannten d- und l-Bornylamine in demselben Verhältnis zueinander stehen dürften wie Borneol und Isoborneol, wenn wir letztere als stereoisomere, chemisch identische Alkohole ansehen. Demnach können wir folgende Konstitution für die beiden Bornylamine annehmen:



Das rechtsdrehende Bornylamin und das linksdrehende Neobornylamin sind also keine optischen Antipoden zueinander, sondern man erhält das l-Bornylamin, welches der optische Antipode zum d-Bornylamin ist, indem man vom entgegengesetzt drehenden Kampfer bzw. Kampferoxim ausgeht. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß, ob man nach LEUCKART und BACH Kampfer mit Ammoniumformiat behandelt, oder ob man Kampferoxim reduziert, man stets ein Gemenge von zwei Amiden erhält, und zwar liefert der d-Kampfer ein Gemenge von d-Bornyl- und l-Neobornylamin, während der l-Kampfer l-Bornyl- und d-Neobornylamin liefert. d- und l-Bornylamin, ebenso l- und d-Neobornylamin sind optische Antipoden zueinander.

Ein Gemenge von Bornylaminen stellten in Gestalt ihrer Formyl-

verbindungen zuerst LEUCKART und BACH (B. **20**, 104), alsdann WALLACH und GRIEPENKERL (A. **269**, 347) dar durch 5stündiges Erhitzen von je 4 g Kampfer mit 4 g Ammoniumformiat auf 220—230°; alsdann wurde die Formylverbindung 5—6 Stunden lang mit alkohol. Kali gekocht. Das so gewonnene Bornylamin schmilzt bei 159—160° und siedet von 199—200°; $[\alpha]_D = -18° 35'$ (12,5%ige alkoh. Lösung). — Das Chlorhydrat $C_{10}H_{19}N \cdot HCl$ schmilzt bei 280°. — Benzylbornylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$: Sdp.$_{14}$ = 184°. — Das Dibornylamin $NH(C_{10}H_{17})_2$ bildet sich neben Bornylamin bei 5stündigem Erhitzen von 1 Tl. Kampfer mit 1 Tl. Ammoniumformiat auf 225°; Smp. 43—44°, Sdp.$_{12}$ = 180—181°. — Formylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CHO$: Smp. 61°, Sdp. 290—300°. — Acetylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot C_2H_3O$: Smp. 151°. — Bornylharnstoff $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$: Smp. 164°. — Methylbornylharnstoff $NH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$: Smp. 200°. — Phenylbornylharnstoff $NH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$: Smp. 248°. — Verbindung $CS \cdot 2 C_{10}H_{19}N$ (GRIEPENKERL, A. **269**, 350). — Dibornylthioharnstoff $CS \cdot (NH \cdot C_{10}H_{17})_2$: Smp. 223—224°. — Phenylbornylthioharnstoff $NH(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$: Smp. 170°. — Benzoylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot C_7H_5O$: Smp. 131°. — Benzylidenbornylamin $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_{17}$ (W. und GR., A. **269**, 353).

LEUCKART und BACH (a. a. O.) fanden, daß das Bornylamin in kleiner Menge beim Behandeln von Kampferoxim mit Na und Alkohol entsteht. — Alsdann fanden auch TAFEL und PFEFFERMANN (B. **35**, 1515; D. R. P. 141346), daß Bornylamin durch elektrolytische Reduktion von Kampferoxim erhalten werden kann: Smp. 159—161°, Sdp. 203—204°. — KONOWALOW (Ж. **33**, 46; C. **1901**, I, 1002) reduziert Kampferoxim in alkoholischer Lösung mit Natrium und erhält eine gute Ausbeute.

FORSTER (Soc. **73**, 386; **75**, 934; **77**, 1152; Proc. 1897/98 Nr. **193**, 97) weist nach, daß die auf diesen Wegen gewonnenen Bornylamine Gemenge sind. Zur Trennung der beiden Basen, die er ausgehend von dem d-Kampfer d-Bornylamin und l-Neobornylamin nennt, benutzt er die Chlorhydrate, von denen das Salz der rechtsdrehenden Base in Wasser und in Äther weniger löslich ist als das der linksdrehenden. FORSTER reduzierte Kampferoxim mit Amylalkohol und Natrium.

Rechtsdrehendes Bornylamin mit $[\alpha]_D = +45{,}5°$: Smp. 163°; Chlorhydrat $[\alpha]_D = +22{,}7°$ (5%ige alkoh. Lösung); $(C_{10}H_{19}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Smp. 321°; das Bromhydrat schmilzt bei 260°, $[\alpha]_D = +20{,}4°$ (1%ige alkoh. Lösung); Jodhydrat, $[\alpha]_D = +16{,}0°$ (3,5%ige Lösung); Nitrat, Smp. 240°; Pikrat, Smp. 257°; Benzoat, Smp. 178—179°; Salz der d-Kampferoximessigsäure, Smp. 208°.

Methylbornylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3$: Sdp.$_{759}$ = 205°, $d_{20} = 0{,}9075$, $[\alpha]_D = +96{,}8°$; Chlorhydrat schmilzt bei 250°; $(C_{11}H_{21}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Smp. 254°; $C_{11}H_{21}N \cdot HJ$, Smp. 251°.

Dimethylbornylamin $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$ (F., Soc. **75**, 944): Sdp.$_{763}$ = 210—212°, $d_{16} = 0{,}9123$, $[\alpha]_D = +62{,}5°$. — Trimethylbornylammoniumjodid $C_{10}H_{17}N(CH_3)_3J$, Smp. 250°: (F., Soc. **75**, 945).

Äthylbornylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot C_2H_5$ (F., Soc. **75**, 945): Sdp.$_{758}$ = 215—216°; d_{21} = 0,8947, $[\alpha]_D$ = +93,0°. — Diäthylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N(C_2H_5)_2$: Sdp.$_{750}$ = 232—234°, $[\alpha]_D$ = + 50,5°. — Dimethyläthylbornylammoniumjodid $C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)J$: Smp. 270°, $[\alpha]_D$ = −3,3° (2%ige alkoh. Lösung) (F., Soc. **75**, 947).

Propylbornylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot C_3H_7$ (F., Soc. **75**, 948): Sdp.$_{769}$ = 234°, d_{18} = 0,8919, $[\alpha]_D$ = + 89,0°. — Dimethylpropylbornylammoniumjodid $C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2(C_3H_7)J$: Smp. 204—205°, $[\alpha]_D$ = − 4,1° (F., Soc. **75**, 949).

Isopropylbornylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot C_3H_7$ (F., Soc. **75**, 949): Sdp.$_{769}$ = 223°, d_{14} = 0,8861, $[\alpha]_D$ = + 84,0°.

n-Butylbornylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot C_4H_9$ (F., Soc. **75**, 950): Sdp.$_{760}$ = 249—251°, d_{15} = 0,8902, $[\alpha]_D$ = + 81,7°. — Dimethyl-n-butylbornylammoniumjodid $C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2(C_4H_9)J$: Smp. 178°, $[\alpha]_D$ = 3,1°.

Benzylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (F., Soc. **75**, 951): Sdp.$_{740}$ = 313—315°, d_{17} = 0,9818, $[\alpha]_D$ = + 82,2°. — Nitrobenzylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, a) o-Nitroverbindung (F., Soc. **75**, 952): Smp. 39—40°, $[\alpha]_D$ = + 61,2°; b) p-Nitroverbindung: Smp. 60—61°, $[\alpha]_D$ = + 66,6°.

Formylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CHO$ (F., Soc. **73**, 392): Smp. 93°, $[\alpha]_D$ = − 42,1° (4%ige alkoh. Lösung). — Acetylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$: Smp. 145°, $[\alpha]_D$ = − 48,9°.

Bornylcarbamid $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (F., Soc. **73**, 393): Smp. 175°. — Bornylphenylcarbamid $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$: Smp. 270°.

Bornyloxamid $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$: Smp. 157°, $[\alpha]_D$ = −24,1°. — Dibornyloxamid $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$ (F., Soc. **77**, 1155): Smp. 140°, $[\alpha]_D$ = − 29,6°.

Benzoylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$: Smp. 139°, $[\alpha]_D$ = − 21,8°. — Benzoylmethylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$: Smp. 127°, $[\alpha]_D$ = −65,5°. — Benzoyläthylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$: Smp. 93—94°. — Benzoylpropylbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N(C_3H_7) \cdot CO \cdot C_6H_5$: Smp. 85—86°.

Benzylidenbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (F., Soc. **75**, 1151): Smp. 58—59°; das Jodmethylat $C_{17}H_{23}N \cdot CH_3J$ schmilzt bei 315°. — Nitrobenzylidenbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, a) o-Verbindung: Smp. 71°, $[\alpha]_D$ = + 8,6°; b) p-Verbindung: Smp. 75°, $[\alpha]_D$ = + 51,5°. — Oxybenzylidenbornylamin $C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, a) o-Verbindung: Smp. 62°, $[\alpha]_D$ = + 112,3° (F., Soc. **75**, 1154); b) p-Verbindung: Smp. 162°, $[\alpha]_D$ = + 107,1°.

Linksdrehendes Bornylamin, Neobornylamin. (F., Soc. **73**, 390). Zur Reindarstellung zieht F. das Dineobornyloxamid, das in Alkohol weniger löslich ist als das Dibornyloxamid, heran und verseift mit alkohol. Kalilauge (F. und Hart-Smith, Soc. **77**, 1157): Smp. 184°, $[\alpha]_D$ = − 43,7° (4%ige alkohol. Lösung), −27,0° (4%ige Benzollös.). Das Chlorhydrat schmilzt über 320°, $[\alpha]_D$ = − 39,0° (3½%ige alkoh. Lösung); $(C_{10}H_{19}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Smp. 303°; das Pikrat schmilzt bei 248°.

Formylneobornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CHO$ (F., Soc. **73**, 394): Smp. 72—73°, $[\alpha]_D = -19,4^0$ (1½ %ige alkoh. Lösung). — Acetylneobornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot COCH_3$: Smp. 144°, $[\alpha]_D = -19,5^0$.

Neobornylcarbamid $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$: Smp. 169°. — Neobornylphenylcarbamid $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$: Smp. 254°.

Benzoylneobornylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$: Smp. 130°, $[\alpha]_D = -44,7^0$ (2 %ige alkoh. Lösung). —

Das eigentliche l-Bornylamin und das d-Neobornylamin sind in dieser Weise bisher nicht dargestellt und getrennt worden.

Läßt man festes Natriumnitrit (Forster u. Attwell, Soc. **85** [1904], 1188 und Neville und Piccard, Soc. **85**, 685) auf Bornylcarbamid einwirken, so bildet sich Bornylcarbimid $C_{10}H_{17} \cdot N : CO$ vom Smp. 72°; das in analoger Weise dargestellte Neobornylcarbimid $C_{10}H_{17} \cdot N : CO$ schmilzt bei 88°. Das Bornylisocyanid $C_{10}H_{17} \cdot N : C$, aus Bornylamin mittels Chloroform und alkoholischem Kali gewonnen, schmilzt bei 137° und geht durch Wasseraufnahme wieder in Bornylamin über.

Reaktionsprodukte des Kampfers mit Semicarbazid: d-Kampfersemicarbazon $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

Tiemann (B. **28**, 2192) erhält das Semicarbazon des Kampfers, indem er 15 g d-Kampfer, gelöst in 20 ccm Eisessig, mit einer Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser behandelt; Smp. 236—238°. Rimini (R. A. L. V, **9**, I, 212; G. **30**, I, 603) gewinnt das Semicarbazon aus dem Pernitrosokampfer und gibt für das so erhaltene Produkt den Smp. 245° an; vgl. dagegen Wallach (Gött. Nachr. **1905**, I, 10).

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kampfer usw. vgl. Balbiano, G. **15**, 246; B. **18**, Ref. 663 und B. **19**, Ref. 553.

d-Kampfer-p-Bromphenylhydrazon $C_{10}H_{16} \cdot N : NH \cdot C_6H_4Br$. Tiemann (B. **28** [1895], 2191) löst äquimolekulare Mengen von d-Kampfer und p-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure auf und überläßt sie 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst. Durch Wasserdampfdestillation usw. werden unangegriffenes Bromphenylhydrazin und Kampfer entfernt, während das p-Bromphenylhydrazon des Kampfers zurückbleibt; es ist schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 101°.

Reaktionsprodukte des Kampfers mit salpetriger Säure.

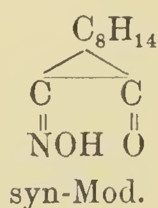
Isonitrosokampfer $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:NOH\\ |\\ CO\end{array}\right.$ stellen Claisen und Manasse (A. **274**, 73; B. **22**, 530) dar, indem sie 102 g Kampfer, in 550 ccm Äther gelöst, mit 15,2 g Natrium und 78 g Isoamylnitrit behandeln. Oddo (G. **23**, I, 87) gewinnt die gleiche Verbindung aus 100 g Kampfocarbon-

säure, 500 g Wasser und 45 g $NaNO_2$ (in wenig Wasser gelöst) usw.; trimetrische Prismen (ARZRUNI, A. **274**, 76), Smp. 153—154°. Löst man die Isonitrosoverbindung in Vitriolöl, so entsteht Kampfersäureïmid $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>NH$, mit konz. HCl dagegen Kampferamidsäure $C_8H_{14}<^{CONH_2}_{COOH}$. Mit Hydroxylamin werden isomere Dioxime gebildet; mit Phenylhydrazin entsteht das entsprechende Phenylhydrazon, mit Zinkstaub und Essigsäure bildet sich Aminokampfer, durch Einwirkung von PCl_5, Acetylchlorid usw. erhält man Cyanlauronsäure $CN \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$.

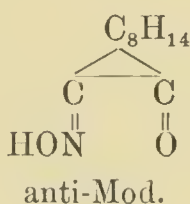
Der Methyläther (ODDO, G. **23**, I, 302) $C_{10}H_{14}O_2N \cdot CH_3$ siedet unter 99 mm Druck bei 188—192°, der Äthyläther $C_{10}H_{14}O_2N \cdot C_2H_5$ schmilzt bei 72—73°, $Sdp._{180} = 204—212°$. Die Verbindung $C_{12}H_{15}O_2N$ (aus Isonitrosokampfer und Acetylchlorid) schmilzt bei 172°.

Dieser bei 153—154° schmelzende Isonitrosokampfer wird als syn-Verbindung bezeichnet. — FORSTER (Proc. **20**, 207; **21**, 22; Soc. **85**, 892; **87**, 232) stellt die wenig beständige anti-Form vom Smp. 114° dar.

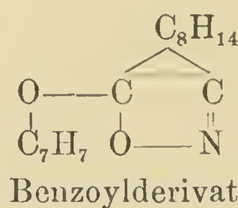
Von den vier der Theorie nach möglichen Oximen $C_8H_{14}<^{C:NOH}_{C(OH) \cdot CH_3}$ wurden drei isoliert, und zwar vom Smp. 178°, 183° und 187°; sie sind amphoter und liefern beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ein flüssiges Anhydrid $C_{11}H_{17}ON$. Von wäßrigen Alkalien werden nur das β- und γ-Oxim angegriffen, während das α-Oxim vom Smp. 178° unverändert bleibt. Das α-Oxim leitet sich von dem unbeständigen Isonitrosokampfer vom Smp. 114° ab, daher muß dieser die anti-Konfiguration besitzen, was bestätigt wird durch das Verhalten des farblosen Benzoylderivates und des Isonitrosokampfer-O-methyläthers. FORSTER (Proc. **21**, 22) gibt diesen Verbindungen folgende Konstitution:



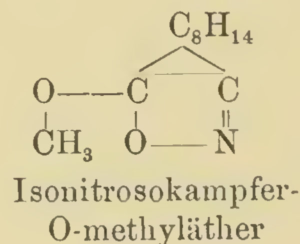
syn-Mod.



anti-Mod.



Benzoylderivat



Isonitrosokampfer-O-methyläther

FORSTER (Soc. **87**, 232) setzt dann die Untersuchung über die drei Oxime fort. Zur Trennung benutzt er das Gemisch der beiden Isonitrosokampfer, wie es aus Amylnitrit und ätherischer Kampferlösung entsteht: 20 g dieses Gemisches wurden zu einer eiskalten ätherischen Lösung von 7,2 g Mg und 50 g CH_3J hinzugefügt. Nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Alkali erhält man aus ihr das α-Oxim vom Smp. 178°, $[\alpha]_D = 84{,}2°$ (0,589 g in 25 ccm Chloroform).

Läßt man die Lösung verdunsten, so kristallisiert das γ-Oxim aus. Das α-Oxim reduziert $KMnO_4$- und K_3FeCN_6-Lösung, löst sich in verdünnter Alkalilauge und liefert beim Kochen mit 10%iger H_2SO_4 das

Anhydrid. Das β- und γ-Oxim gewinnt man aus der alkalischen Ausschüttelung beim Ansäuern mit Essigsäure. Der kristallinische Niederschlag wird mit Petroläther behandelt, welcher das leichter lösliche β-Oxim $C_{11}H_{19}O_2N$ aufnimmt: Smp. 183°, $[\alpha]_D = 67,8°$ (0,5224 g in 25 ccm Chloroform); es gibt mit 10%iger Kalilauge beim Erwärmen sofort das Anhydrid und geht beim Erhitzen für sich auf dem Wasserbade sogleich in das γ-Oxim über. Letzteres ist weniger löslich in Petroläther, schmilzt bei 187°, $[\alpha]_D = 45,0°$ (0,324 g in 25 ccm Chloroform) und liefert mit 10%iger Kalilauge sofort das Anhydrid. Der Isonitrosokampfer-O-methyläther, mit Magnesiummethyljodid behandelt, liefert den Dimethylaminokampfer $C_{12}H_{21}ON$: Sdp.$_{785}$ = 241°, $[\alpha]_D = +15,0°$; das Acetat desselben schmilzt bei 251°, das Pikrat bei 220°, das Jodhydrat bei 251°, das Chloroplatinat bei 211°.

Die syn-Modifikation des Isonitrosokampfers liefert in Pyridinlösung mit Benzolsulfochlorid das farblose Anhydrid $C_{20}H_{28}O_2N_3$ vom Smp. 152°, während die anti-Mod. des Isonitrosokampfers ein gleich zusammengesetztes gelbes Anhydrid vom Smp. 195° gibt.

Kampferdioxim $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NOH\\|\\C:NOH\end{matrix}$ (Isonitrosokampferoxim, Kampferchinondioxim). α-Derivat: MANASSE (B. **26**, 243) erhält es neben dem β-Dioxim bei 5stündigem Kochen einer Lösung von 18 g Nitrosokampfer in 30 ccm Alkohol mit einer wäßrigen Lösung von 14 g $NH_3O \cdot HCl$ und 28 g Natriumacetat; kalter Alkohol nimmt aus der abgeschiedenen Kristallmasse nur das α-Dioxim auf; es bildet sich ferner aus dem γ-Dioxim, wenn dieses für sich erhitzt wird usw.: Smp. 181—182°. — Nach ANGELICO und MONTALBANO (G. **30**, II, 297) entsteht auch das α-Derivat bei der Einwirkung von $NH_2OH \cdot HCl$ und Natriumacetat auf Brom- oder Isobrompernitrosokampfer neben dem γ- und δ-Dioxim. —

Das β-Dioxim (vgl. oben) schmilzt bei 220—221°. — Es entsteht nach ANGELICO (R. A. L. V, **9**, II, 49) und A. und M. (G. **30**, II, 296) aus α- oder β-Brompernitrosokampfer bei der Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin in alkalischer Lösung.

γ-Dioxim. Isonitrosokampfer wird mit verd. Natronlauge (MANASSE) und $NH_2OH \cdot HCl$ einige Stunden hindurch auf 60° erwärmt usw.: Smp. 131—132°; bei weiterem Erhitzen bildet sich das α-Dioxim. — Nach A. und M. (G. **30**, II, 297) dürfte es auch in geringer Menge bei der Einwirkung von $NH_2OH \cdot HCl$ und Natriumacetat in wäßriger Lösung auf Brom- oder Isobrompernitrosokampfer neben den Isomeren entstehen.

δ-Dioxim (A., R. A. L. V, **9**, II, 49 und A. u. M., G. **30**, II, 298). Man erhält es bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in wäßriger Lösung auf Brom- oder Isobrompernitrosokampfer bzw. α-Bromkampfer neben den Isomeren, oder aus α-Bromkampfer beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in verd. alkohol. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (daneben entsteht auch α-Dioxim); Smp. 244—245°. Dibenzoylderivat des δ-Dioxims $C_{10}H_{14}(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$: Smp. 188°.

Über die Einwirkung von NaOCl auf Kampferchinondioxim vgl. PONZIO (C. **1906**, I, 1701).

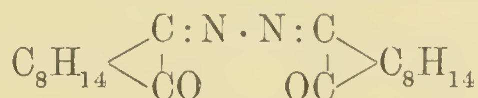
α-Aminokampferoxim $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot NH_2\\ | \\ C:NOH\end{smallmatrix}$ (LAPWORTH und HARWEY, Soc. **81**, 550), aus α-Aminokampfer und Hydroxylaminacetat in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat entstehend: Smp. 144—145°, $[\alpha]_D = +60{,}5°$ (1%ige absol. alkoh. Lösung); das Platinsalz $(C_{10}H_{18}ON_2)_2H_2PtCl_6$ schmilzt bei 209—211°; Carbamidsäurederivat $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2\\ | \\ C:NOH\end{smallmatrix}$ (L. und H., Soc. **81**, 553), aus Aminokampferoximchlorhydrat und Kaliumcyanat: Smp. 203—204°, $[\alpha]_D = +40{,}9°$ (0,233 g in 25 ccm absol. Alkoh.). Carbanilsäurederivat $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5\\ | \\ C:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$, aus Aminokampferoxim und Carbanil: Smp. 175—177°, $[\alpha]_{D_{15}} = -56{,}6°$. Dibenzoylaminokampferoxim $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5\\ | \\ C:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (L. u. H., Soc. **81**, 552): Smp. 146—147°, $[\alpha]_D = +104{,}8°$ (0,3317 g in 25 ccm absol. Alkoh.). Benzylidenaminokampferoxim $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot N:CH \cdot C_6H_5\\ | \\ C:NOH\end{smallmatrix}$, aus Aminokampferoxim und Benzaldehyd in wenig Alkohol (L. u. H., Soc. **81**, 555): Smp. 153—154°.

Oxykampferoxim (Isonitrosoborneol) $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH \cdot OH\\ | \\ C:NOH\end{smallmatrix}$ (MANASSE, B. **30**, 668): Smp. 86—87°, wasserfrei bei 121—122°.

Kampferchinon $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ | \\ CO\end{smallmatrix}$. CLAISEN und MANASSE (A. **274**, 84) lassen auf eine Lösung von Isonitrosokampfer in Eisessig eine Lösung von Natriumnitrit einwirken oder kochen eine Lösung von Isonitrosokampfer in Natriumdisulfitlösung mit verd. Schwefelsäure. Nach ASCHAN (B. **27**, 1447) neben viel Kampfersäure beim Oxydieren von Kampfocarbonsäure mit Chamäleonlösung. Nach BISHOP, CLAISEN und SINCLAIR (A. **281**, 346) aus Oxymethylenkampfer mit CrO_3. Nach LAPWORTH (Soc. **69**, 323) in kleiner Menge beim Erhitzen von α-Chlornitrokampfer auf 200°. Nach ANGELI (G. **24**, II, 321) beim Kochen von Azokampfanon mit verd. H_2SO_4. Nach LOWRY (Soc. **73**, 998) aus Pseudonitrokampferanhydrid bei der Einwirkung von alkohol. Kali oder beim Erhitzen für sich; vgl. auch L. (Soc. **75**, 230). Nach FORSTER (Proc. Nr. **252**) bei der Einwirkung von alkohol. Silbernitrat auf α,α-Bromnitrokampfer. Nach LAPWORTH und CHAPMAN (Soc. **79**, 380) in guter Ausbeute zu erhalten, wenn man 25 g Isonitrosokampfer in 45 ccm Eisessig löst, langsam 100 g gepulvertes Natriumsulfit hinzusetzt, 1 Stunde lang kocht, 100 ccm Salzsäure hinzufügt, abermals ½ Stunde kocht usw.

Eig. des Kampferchinons: Smp. 198°, sublimiert bereits unter 100° in goldgelben Nadeln; mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazon

$C_{16}H_{20}ON_2$. Beim längeren Kochen mit alkoh. Kali bildet sich Kampfersäure; das Chinon ist überhaupt außerordentlich leicht oxydierbar (ASCHAN, B. **30**, 657). Durch Reduktion mittels Zinkstaub in saurer Lösung, sowie mittels Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung entsteht Oxykampfer vom Smp. 203—205°; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° bildet sich Kampfersäure (ODDO, G. **27**, II, 121). Nach MANASSE und SAMUEL (B. **30**, 3157) resultiert bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 bei niederer Temperatur eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$, dagegen bildet sich nach M. u. S. (B. **31**, 3259) bei der Einwirkung von Schwefelsäure, die 5—6 % SO_3 enthält, Kampferisochinon. Nach L. und CH. (Soc. **79**, 380) erhält man bei der Einwirkung von KCN und Eisessig Oxycyankampfer. — Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_3$ (M. und S., B. **30**, 3161): Smp. 137—138°. — Die Verbindung $C_{10}H_{11}Br_3O_3$ schmilzt bei 197—198°. Hydrazinderivat des Kampferchinons (Biskampferchinonmonoketazin, Azokampfanon)

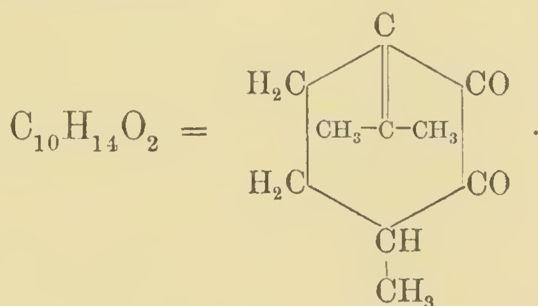


(vgl. oben) (ANGELI, G. **24**, II, 47, 319 u. ODDO, G. **27**, II, 117): Smp. 222° (A.), 217—218° (O.). — Über weitere Reaktionen des Kampferchinons vgl. MANASSE und SAMUEL (B. **35** [1902], 3829).

Kampferchinonsemicarbazon $C_{10}H_{14}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$: farblos, Smp. 228—229° (LAPWORTH und CHAPMAN, Soc. **79**, 381).

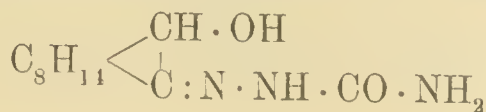
Über das Kampferchinonmonoxim (Isonitrosokampfer) und das Kampferchinondioxim vgl. oben unter Isonitrosokampfer.

Kampferisochinon



(BREDT, ROCHUSSEN und MONHEIM, A. **314**, 388) wird gebildet durch Einwirkung von 5—6 % Anhydrid enthaltender H_2SO_4 auf Kampferchinon (MANASSE und SAMUEL, B. **31**, 3258): Smp. 113°. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Aceton und eine Säure $C_7H_{12}O_3$; es liefert bei der Oxydation mit eiskalter verd. Permanganatlösung neben Bernsteinsäure, Aceton und Ameisensäure die Dimethyl-ω-Oxylävulinsäure (Smp. 97—98°). — Über die Einwirkung von Mg-Methyljodid auf Kampferchinon vgl. FORSTER (Proc. **20**, 207); es entsteht dabei ein Körper $C_{12}H_{22}O_2$ vom Smp. 132°. —

Über Oxykampfer $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CHOH}_{CO}$ vgl. MANASSE (B. **30**, 659; **35**, 3811): Smp. 203—205°, $[\alpha]_D = +9{,}5°$; das Semicarbazon



schmilzt bei 182—183°; daneben wurde das Anhydrid $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH \cdot NH \\ | \\ C:N \cdot NH \end{matrix}\right\rangle CO$ vom Smp. 208—209° beobachtet. Das Oxykampferphenylhydrazon schmilzt bei 137,5°, das Oxykampferoxim (Isonitrosoborneol) schmilzt bei 86—87°, das wasserfreie Oxim bei 121—122° (vgl. oben).

Einwirkung von Salpetersäure auf Kampfer.

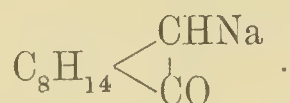
Nitrat des Kampfers $C_{10}H_{16}O \cdot HNO_3$. Es bildet sich nach KACHLER (A. **159**, 283; B. **4**, 381) beim Kochen von Kampfer mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,37): farbloses Öl, dem K. die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O \cdot N_2O_5$ gibt. Vgl. dagegen v. BAEYER und VILLIGER (B. **34**, 2694), die in der Verbindung ein Anlagerungsprodukt von HNO_3 an Kampfer sehen. Vgl. auch BRANDES (SCHWEIGG. Journ. **38** [1823], 275), LIEBIG (A. **47**, 96) und WREDEN (B. **4**, 570).

Fluorborkampfer $C_{10}H_{16}O \cdot BF_3$ bildet sich nach LANDOLPH (J. **1878**, 640) durch direktes Zusammenbringen der Komponenten: Smp. 70°, liefert beim Erhitzen CO, C_2H_4, C_3H_6, C_6H_{10} (Sdp. 80—90°), C_7H_{12} (Sdp. 120—130°), Cymol usw.

Additionsprodukt von Kampfer mit SO_2 siehe bei SCHULZE (J. pr. II, **24**, 171).

Einwirkung von Metallen und ihren Derivaten auf Kampfer.

Einwirkung von Na auf Kampfer. Natriumkampfer



Die Wasserstoffatome der Methylengruppe, die sich neben CO im Kampfer befindet, sind, wie gezeigt wurde, sehr aufgelockert; sie lassen sich nicht nur gegen die Halogene, gegen die Nitrogruppe usw. austauschen, sondern auch namentlich gegen die elektropositiven Metalle, z. B. gegen Natrium. Da die entstehende Natriumverbindung gegen Wasser sehr empfindlich ist, so muß bei der Einwirkung des Metalles sorgfältig auf den Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet werden. Am besten löst man in einem absoluten Lösungsmittel wie Äther, Benzol, Toluol, Xylol usw. Bei der Reaktion wird Wasserstoff entwickelt und dieser reduziert entweder das vom Natrium bereits angegriffene Kampfermolekül zu Natriumborneol oder ein anderes Molekül Kampfer zu Borneol, so daß bei der Einwirkung von Natrium auf Kampfer schließlich unveränderter Kampfer, Borneol, Natriumkampfer und Natriumborneol resultieren. Zuerst beschäftigte sich BAUBIGNY (vgl. Borneol) mit dieser Reaktion, bei der auch Isoborneol (vgl. dieses) und Derivate gebildet werden.

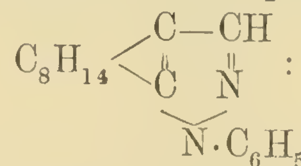
Der Natriumkampfer ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung, die sich mit den verschiedensten Gruppen in Umsetzung bringen läßt. Es hält schwer, den Natriumkampfer in reinem Zustande zu isolieren, da er einmal sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, alsdann sich auch schwer vom Natriumborneol trennen läßt; der Natriumkampfer bildet ein weißes Pulver. Eine Isolierung des Natriumkampfers ist meist nicht nötig, sondern die Umsetzungen mit anderen Molekülen werden in der Natriumkampferlösung ausgeführt, da gewöhnlich das ev. mit entstehende Natriumborneol nicht oder in anderem Sinne reagiert. — Über die Einwirkung von Na auf Kampfer in verschiedenen Lösungsmitteln s. Beckmann und Schliebs (A. **289**, 71 ff.).

Einwirkung von Formiat auf Natriumkampfer.

Oxymethylenkampfer $C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:CHOH\\|\\CO\end{array}\right.$. Claisen (B. **22**, 533, 3280; B. **24**, Ref. 86; **25**, 1780; **26**, 726; Bl. III, **1**, 503; A. **274**, 87) beschäftigt sich mit der Einwirkung von Isoamylformiat auf Natriumkampfer. Zur Darstellung (Bishop, Claisen und Sinclair, A. **281**, 331) ist zu erwähnen: 31 g Natriumdraht werden in 50 ccm absoluten Äther gebracht, dazu 200 g Kampfer, gelöst in 750 ccm absol. Äther; hierzu läßt man allmählich 175 g Isoamylformiat hinzufließen: Smp. 80—81°, Sdp. 251°, reagiert sauer, ist ll. in Alkalien, die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv rotviolett gefärbt. Natronlauge spaltet bei 150° teilweise in Ameisensäure und Kampfer, mit alkal. Bromlösung bildet sich Bromkampfer; mit CrO_3 in Eisessig entsteht Kampferchinon, während alkalische Chamäleonlösung zu Kampfersäure oxydiert. Mit Diazobenzolchlorid und Natronlauge wird Kampferchinonphenylhydrazon gebildet; mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim $C_{11}H_{17}O_2N$, das durch weiteres Hydroxylamin und Natron in Cyankampfer übergeführt wird; mit Ammoniak entsteht das Amid $C_{11}H_{15}O \cdot NH_2$, mit Anilin das Anilid $C_{11}H_{15} \cdot O \cdot NH \cdot C_6H_5$; Phenylhydrazin gibt die Verbindung $C_{11}H_{15} \cdot N_2 \cdot C_6H_5$; PCl_3 erzeugt das Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$.

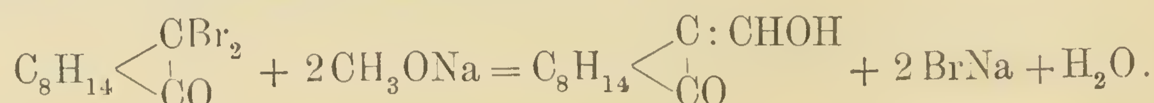
Verhalten des Oxymethylenkampfers gegen Semicarbazid, sowie die Bildung des Pyrazols vom Kampfer siehe bei Wallach und Steindorff (C. **1903**, II, 1322).

Kupfersalz $(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2$: Smp. 126°, ebenso schmilzt das neutrale Salz. — Ferrisalz $[(C_{10}H_{14}O):CH \cdot O \cdot]_3Fe$. — Phenylpyrazolderivat des Oxymethylenkampfers



Smp. 124—125°. — Über die Einwirkung von Mg-Methyljodid auf Oxymethylenkampfer vgl. Forster (Proc. **20**, 207); es entsteht eine Verbindung vom Sdp. 234°, $d = 0,9639$, $[\alpha]_D = 170,8°$.

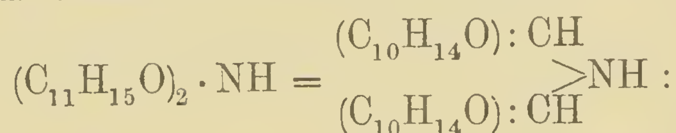
Über neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen vgl. Brühl (B. **37**, 2069). In o-Stellung halogenisierte oder besser dihalogenisierte Kampfer setzen sich mit „aktiviertem Natriumäthylat“ glatt unter Bildung von Oxymethylenkampfer um, z. B.



$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr_2\\ |\\ CO\end{matrix} + 2\,CH_3ONa = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHOH\\ |\\ CO\end{matrix} + 2\,BrNa + H_2O.$$

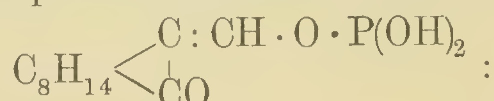
Zur Darstellung von Oxymethylenkampfer geht B. vom α,α'-Dibromkampfer aus; nach der Ansicht Brühls zeigen auch die reinsten Präparate von Oxymethylenkampfer keinen scharfen Schmelzpunkt; das Kupfersalz bildet dunkelgrüne Nädelchen vom Smp. 166—167°. Aus α-Bromkampfer vom Smp. 76° und „aktiviertem Natriumäthylat“ wurden 50% Oxymethylenverbindung erhalten.

Amidomethylenkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHNH_2\\ |\\ CO\end{matrix}$: 100 g Oxymethylenkampfer werden in einer verschließbaren Flasche mit ½ l konz. wäßrigen Ammoniak zusammengebracht, häufig durchgeschüttelt usw.: Smp. 164 bis 165°; mit verd. Salzsäure entsteht aus ihm das Imid



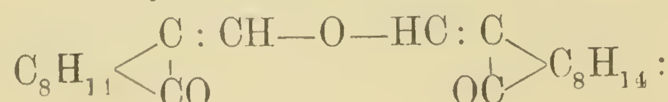
$$(C_{11}H_{15}O)_2\cdot NH = \begin{matrix}(C_{10}H_{14}O):CH\\ (C_{10}H_{14}O):CH\end{matrix}>NH:$$

Smp. 220—221°. — Das Anilid $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot NHC_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ entsteht, wenn zu einer konzentrierten Lösung von Oxymethylenkampfer in Methylalkohol die äquivalente Menge Anilin hinzugefügt wird: Smp. 167—170°: auch aus dem Äthyläther des Oxymethylenkampfers bildet sich das Anilid, ebenso aus dem Chlorid. — Das p-Toluidid $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot NHC_6H_4(CH_3)\\ |\\ CO\end{matrix}$ schmilzt bei 188—189°; das Methylanilid $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHN<\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\\ |\\ CO\end{matrix}$: bei 124°. — Das Chlorid $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHCl\\ |\\ CO\end{matrix}$ wird erhalten, wenn zu gut getrocknetem Oxymethylenkampfer Phosphortrichlorid gefügt wird usw.: Sdp. 241—242° Sdp $_{16}$ = 119°, d_{15} = 1,09, erstarrt zu einer kristallinischen Masse, die bei 11—12° wieder schmilzt. Vgl. Michaelis u. Flemming (B. **34**, 1296). — Das Bromid $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHBr\\ |\\ CO\end{matrix}$ siedet bei 260—261° und schmilzt bei 31—32°. — Als Nebenprodukt entsteht ein saures Phosphid



$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot O\cdot P(OH)_2\\ |\\ CO\end{matrix}:$$

Smp. 113—115°. — Anhydrid des Oxymethylenkampfers

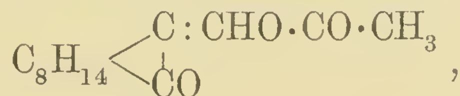


$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH—O—HC:C\\ |\qquad\qquad\qquad\quad |\\ CO\qquad\qquad\qquad OC\end{matrix}>C_8H_{14}:$$

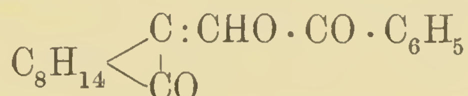
Smp. 188—189°.

Alkyläther: Methyläther $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CHOCH_3}{CO}$: Smp. 40°, $d_{20/4}$ = 1,0245, n_D = 1,50, Sdp. 262°. Das Dibromid (Aschan, Brühl, B. **27**, 2403), schmilzt gegen 78°. — Der Äthyläther $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CHOC_2H_5}{CO}$ siedet bei 269—270°, d_{15} = 1,007, $d_{20/4}$ = 1,0057, n_D = 1,50465. — Benzyläther $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CHOC_7H_7}{CO}$: Smp. 45—46°, Sdp.$_{16}$ = 222—224°. — Auffallend ist der höhere Siedepunkt der Äther gegenüber demjenigen des Alkohols. Nach Claisen sieden alle Äther der Oxymethylenverbindungen höher als die freien Alkohole. — Der Phenyläther $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CHOC_6H_5}{CO}$ siedet bei 320°.

Acylderivate des Oxymethylenkampfers. Acetat

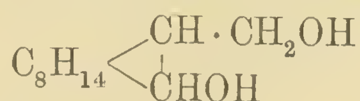


Sdp. 290—293°, Sdp.$_{26}$ = 175—177°. — Das Benzoat



existiert in einer beständigen α- und einer unbeständigen β-Modifikation; das α-Benzoat schmilzt bei 119—120°, Sdp. 370°, $[\alpha]_D$ = + 139,02 bzw. 140,68°; das β-Benzoat schmilzt bei 91—92°, $[\alpha]_D$ = + 159,29 bzw. 161,89°, ist labil und läßt sich in die α-Verbindung umlagern. — Das Cyanid des Oxymethylenkampfers $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH\cdot CN}{CO}$ wird aus einer mäßig konzentrierten methylalkohol. Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge KCN gewonnen usw.: Smp. 46—47°, Sdp. 279—282°; Cyanhydrin des Oxymethylenkampfers $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{OH}}{CO}$: Smp. 122 bis 123°. Die Carbonsäure $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH\cdot COOH}{CO}$ wird aus dem Cyanid in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120° erhalten: Smp. 100—102°; der Methyläther schmilzt bei 62—63°.

Über das Brechungsvermögen des Oxymethylenkampfers in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. Brühl (Ph. Ch. **34**, 32), über die Dielektrizitätskonstante und elektr. Absorption vgl. Drude (B. **30**, 954 u. Ph. Ch. **23**, 310). Durch Reduktion mittels Na und Alkohol entstehen die Kampfylglykole



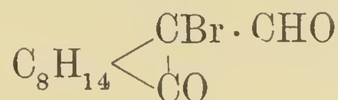
(Höchster Farbwerke, D. R. P. 123909; C. **1901**, II, 796). Der Oxymethylenkampfer gibt mit Ammoniak in benzolischer oder ätherischer Lösung ein Ammonsalz (Hantzsch, Dollfuss, B. **35**, 248).

Durch Reduktion des Anilidooxymethylenkampfers entsteht die Base $C_{17}H_{25}ON$ (Anilidomethylborneol) (?) $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ CHOH\end{matrix}$ (H. Farbwerke, D.R.P. 119862; C. **1901**, I, 1024): $Sdp._{30} = 231^0$. — Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese Base entsteht eine chlorhaltige Verbindung, welche unter Salzsäureabspaltung die

Base $C_{17}H_{23}N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CH_2\cdot NHC_6H_5\\ \|\\ CH\end{matrix}$ (?) gibt (H. Farbw.; C. **1901**, I, 1025): Smp. 38^0, $Sdp._{20} = 211-212^0$. Durch Reduktion mittels Na und Alkohol entsteht aus dieser Base die

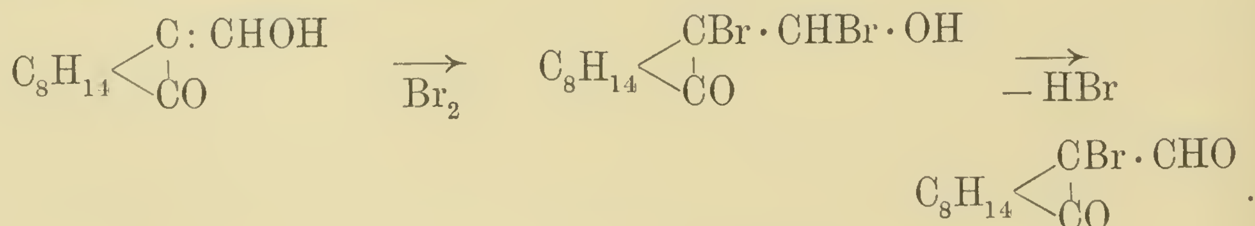
Base $C_{17}H_{25}N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot NHC_6H_5\\ |\\ CH_2\end{matrix}$ (?) (H. Farbw.; C. **1901**, II, 151), farbloses Öl, $Sdp._{20} = 220^0$.

Bromoxymethylenkampfer, Formylbromkampfer



(vgl. über Brechungsindex usw. Brühl, Ph. Ch. **34**, 44). Aschan und Brühl (B. **27**, 2402) gewinnen ihn durch Eintragen von Brom, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in eine abgekühlte Lösung von Oxymethylenkampfer in CCl_4: Smp. 44^0. Alkalien spalten das Molekül in Bromkampfer und Formiat. Durch Reduktion mittels Mg und Wasser wird der Bromformylkampfer (Brühl, B. **36**, 4286; **37**, 759, 2160) zu Oxymethylenkampfer reduziert.

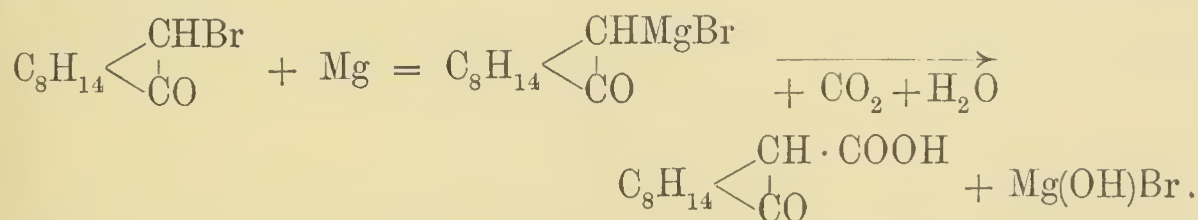
Über die Konstitution des Oxymethylenkampfers ist zu bemerken, daß diese Verbindung ihrer Entstehung nach der Aldehyd $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$ sein sollte. Wie jedoch gezeigt wurde, reagiert der Oxymethylenkampfer als Alkohol, indem er ein Acetyl-, Benzoylderivat usw. bildet, anderseits jedoch auch als Aldehyd, indem er ein Cyanhydrin liefert; ferner geht die Umwandlung der Enolform vor sich, wenn Halogene angelagert werden, und zwar in folgender Weise:



Der Jodformylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CJ\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$ wird von Brühl (B. **37** [1904], 2163) analog aus dem Natriumoxymethylenkampfer und Jod gewonnen, nur in besserer Ausbeute als die Bromverbindung: Smp. $67-68^0$. Durch alkoh. Kali wird aus ihm α-Jodkampfer gebildet, durch alkalische Jodlösung α,α'-Dijodkampfer.

Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumkampfer.

Kampfocarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ |\\ CO\end{matrix}$ (Ketoform) bzw. in gewissen Derivaten $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot COOH\\ COH\end{matrix}$ (Enolform). Baubigny (Z. **1868**, 482; A. ch. IV, **19** [1870], 221) gewinnt durch Einwirkung von CO_2 auf eine Lösung von Kampfernatrium in heißem Toluol obige Säure. Kachler und Spitzer (M. **2**, 237) erhalten sie analog aus Dibromkampfer mit CO_2 und Na. Haller (J. **1886**, 540; C. r. **102**, 1477), ferner Minguin (C. r. **112**, 1369) erhalten den Äthylester beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyankampfer. Brühl (B. **24**, 3385; D. R. P. 63534) verbessert die Baubignysche Darstellungsweise, indem er gleichzeitig Natrium in Drahtform und trocknes CO_2-Gas auf eine ätherische Lösung von Kampfer einwirken läßt. Vgl. ferner Oddo (G. **23**, I, 74), der aus Bromkampfer, CO_2 und Na ebenfalls Kampfocarbonsäure gewinnt; auch unter Anwendung der Grignardschen Reaktion wurde aus Bromkampfer Kampfocarbonsäure dargestellt (Zelinsky, B. **36** [1903], 208; Brühl, B. **36**, 668; Malmgreen, B. **36**, 2622):

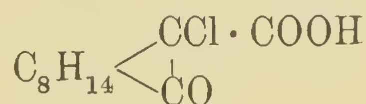


Eig. Monoklin (v. Zepharovich, J. **1879**, 565), Smp. 128—129° unter CO_2-Entwicklung; auch beim Kochen mit Wasser erfolgt, da eine β-Ketosäure vorliegt, dieselbe Zersetzung, wobei natürlich Kampfer zurückgebildet wird. Die Zersetzung erfolgt nur bei der Säure selbst, während die Alkalisalze beständig sind (Bredt, A. **348**, 203). Elektr. Leitverm.: Ostwald (Ph. Ch. **3**, 404). Wenig Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelblau, mehr $FeCl_3$ dunkelgrün. Rauchende Salpetersäure bildet CO_2 und Kampfersäure. P_2O_5 bildet ein Anhydrid $C_{22}H_{30}O_5$, Acetylchlorid ein Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$, während PCl_5 das Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$ gibt. — Das Calciumsalz $(C_{11}H_{15}O_3)_2Ca$ ist in Wasser und Alkohol schwerlösl. — Über die Eig. der Salze vgl. Kachler u. Spitzer, sowie besonders Brühl, der sich eingehend mit dieser Säure beschäftigte (Brühl, B. **26**, 290; **35**, 3510, 3619, 4030, 4113; **36**, 668, 1305, 1722, 4272; Brühl und Schroeder, B. **37**, 2512, 3943; **38**, 1868); von früheren Arbeiten sind ferner zu erwähnen diejenigen von Santos e Silva (B. **6**, 1092), Schiff und Puliti (B. **16**, 887), Roser (B. **18**, 3112), Claisen und Bishop (B. **22**, 536), Herzberg und Beckmann (B. **22**, 915).

Eine Lösung von Natriumnitrit führt die Kampfocarbonsäure in Isonitrosokampfer und schließlich in Kampferchinon über (Oddo, G. **23**, I, 78); Kaliumpermanganat oxydiert zu Kampferchinon und viel Kampfersäure (Aschan).

Methylester $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot COOCH_3}{|\,CO}$ (Minguin, Bl. III, **7**, 75; A. ch. VII, **2**, 279): $Sdp._{20}$ = 155—160°. — Äthylester $C_{11}H_{15}O_3\cdot C_2H_5$ (Roser, B. **18**, 3113): Sdp. 276°, d_{15} = 1,052, $Sdp._{21}$ = 166,8—167,8°, $d_{20/4}$ = 1,0563 (Brühl, B. **24**, 3391). — Nach Brühl lassen sich mit Natriumäthylat und Alkyl- bzw. Acylhalogenen Alkyle bzw. Acyle in das Molekül der Kampfocarbonsäure einführen, wobei die Acyle stets in die enolisierte α-Ketogruppe des Esters, niemals in die α-Stellung zum Carboxyl eintreten, so daß z. B. für das Benzoylderivat folgende Konstitution angenommen werden muß: $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot CO_2R}{\|\,CO\cdot CO\cdot C_6H_5}$ (vgl. C. r. **140**, 1430). Die α-alkylierten Kampfocarbonsäureester sind nach Brühl (vgl. oben) außerordentlich schwer verseifbar. Minguin (C. r. **137**, 1067) gibt an, daß bei der Alkylierung des Kampfocarbonsäuremethylesters mit Methyl- bzw. Äthyljodid je zwei stereoisomere Methyl- bzw. Äthylester entstehen, von denen das eine Paar kristallisiert ist (Smp. der Methylverbindung 85°, jener der Äthylverb. bei 60°), während das zweite Paar flüssig bleibt und stärker polarisiert.

Durch Halogene, z. B. Cl bzw. Br, wird das α-Wasserstoffatom der Kampfocarbonsäure leicht ersetzt. Die Chlorkampfocarbonsäure

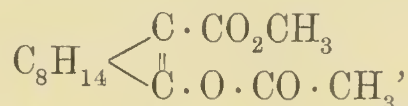


entsteht nach Silva (B. **6**, 1092), sowie Schiff und Puliti (B. **16**, 887) durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kampfocarbonsäure in verd. Kalilauge und bildet kristallinische Flocken. — Bromkampfocarbonsäure $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot COOH}{|\,CO}$ (Silva, a. a. O.): Smp. 109—110°, zerfällt schon beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Bromkampfer (vgl. auch Aschan, B. **27**, 1445); man läßt die eisessigsaure Lösung von Kampfocarbonsäure mit etwas über 1 Mol.-Gew. Brom stehen; reagiert nicht mit salpetriger oder Salpetersäure unter Bildung von Isonitrosokampfer (Oddo, G. **27**, II, 122).

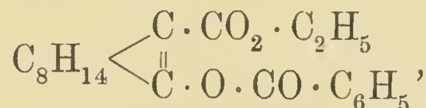
α-Jodkampfocarbonsäure, und zwar ihre Ester usw., sind von Brühl (B. **35**, 4117; **36**, 1722) in übersichtlicher Arbeit dargestellt worden. Zunächst sei erwähnt, daß Brühl Halogenkampfocarbonsäureester gewann, indem er auf die Kampfocarbonsäureester Benzolsulfochlorid einwirken ließ (B. **35**, 4113). B. gewann so chlorkampfocarbonsauren Methylester $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl\cdot COOCH_3}{|\,CO}$ vom Smp. 53—55° (außerdem bildete sich ein iso-chlorkampfocarbonsaures Methyl vom Smp. 60—61°). Chlorkampfocarbonsaures Amyl $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl\cdot COOC_5H_{11}}{|\,CO}$: $Sdp._{12}$ = 182—183°, $d_{19/4}$ = 1,0906, n_D = 1,48655. Beim Verseifen der

Chlorkampfocarbonsäureester wird das Halogen teilweise abgespalten, teilweise entsteht *α*-Chlorkampfer vom Smp. 94—95° usw. —

Es gelang Brühl zunächst nicht, C-acylierte Kampfocarbonsäureester darzustellen, um schließlich auf diese Weise Acetylkampfer usw. zu gewinnen. In allen diesen Fällen bildeten sich anstatt der C-acyl- die O-acyl-Produkte; es beruht dies darauf, daß der Kampfer ein tautomerisierbares Keton ist und auch Derivate der Enolform $C_8H_{14}<\overset{CH}{\underset{COH}{\|}}$ bildet. Bei den Versuchen, das kampfocarbonsaure Methyl zu acylieren (Brühl, B. **35**, 4031), resultierte das Acetylkampfocarbonsäuremethylat

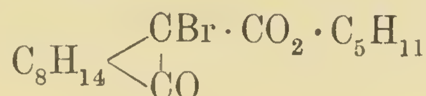


$d_4 = 1{,}0823$, $n_D = 1{,}48439$, M.R. = 66,66, ber. für $C_{14}H_{20}O_4$|$\overline{\ }$ = 65,68. Bei der Acetylierung des kampfocarbonsauren Amyls entstand analog acetylkampfocarbonsaures Amyl $C_8H_{14}<\overset{C \cdot CO_2C_5H_{11}}{\underset{C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3}{\|}}$, Sdp.$_{10,5}$ = 169,5 bis 172°, $d_{20,5/4} = 1{,}0223$, $n_D = 1{,}47717$, M.R. = 85,16, ber. für $C_{18}H_{28}O_4$|$\overline{\ }$ = 84,09. — Bei der Valerylierung wurde das isovaleryl-kampfocarbonsaure Äthyl: Sdp.$_{13}$ = 174—176°, $d_{22,7/4} = 1{,}0219$, $n_D = 1{,}47664$, M.R. = 85,16 ($C_{18}H_{28}O_4$|$\overline{\ }$ = 84,09) erhalten. Benzylkampfocarbonsaures Äthyl



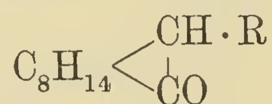
Smp. 46—47°, Sdp.$_{14}$ = 218—218,5°. Alle acylierten Enolabkömmlinge sind leicht verseifbar, während die Verbindungen $C_8H_{14}<\overset{C<^{Ac}_{CO_2R}}{\underset{CO}{|}}$ nicht existenzfähig zu sein scheinen und sich auch anderseits schwer verseifen würden.

Brühl (B. **36**, 1722) stellte nun die o-Brom- und o-Jodkampfocarbonsäureester dar. o-bromkampfocarbonsaures Amyl



wurde aus kampfocarbonsaurem Amyl in Chloroform durch Zufügen von Brom gewonnen: Sdp.$_{13}$ = 193,5—194,5°. Das o-jodkampfocarbonsaure Amyl $C_8H_{14}<\overset{CJ \cdot COO \cdot C_5H_{11}}{\underset{CO}{|}}$ bildet ein schweres Öl. Das o-bromkampfocarbonsaure Methyl schmilzt bei 64—66°. Das o-jodkampfocarbonsaure Methyl schmilzt bei 71—72°; die entsprechende Äthylverbindung schmilzt bei 42—43°. Brühl konnte die freie Bromkampfocarbonsäure vom Smp. 105—106° gewinnen, aber nicht die freie Jodkampfocarbonsäure. — Über die Gewinnung der *α*-Oxykampfocarbonsäure $C_8H_{14}<\overset{C(OH) \cdot COOH}{\underset{CO}{|}}$ s. Lapworth und Chapmann (Soc. **79**, 377).

In der nächsten Abhandlung (B. **36** [1903], 4272) gelingt es Brühl C-acylierte Verbindungen der Kampfocarbonsäure darzustellen, und zwar nach der Grignardschen Methode, jedoch konnten die C-Acylkampfocarbonsäuren nicht in reinem Zustande abgeschieden werden, sondern es wurden aus den acylierten Kampfocarbonsäureestern die Acylkampfer selbst gewonnen. In einem Rückblick (a. a. O., S. 4292) zeigt alsdann Brühl, daß der Kampfer eine eminente Tendenz zur Enolisation besitzt; so konnte die Kampfocarbonkohlensäure $C_8H_{14}<\overset{C \cdot CO_2H}{\underset{C \cdot O \cdot CO_2H}{\|}}$ (Brühl, B. **24**, 3382, 3709) gewonnen werden. Dieselbe Enolisierungstendenz tritt weniger in Erscheinung, wenn die labilen Wasserstoffatome des Kampfers durch Alkyle ersetzt werden, so daß diese Alkylderivate noch echte Ketone



sind (Brühl, B. **24**, 3381, 3706). Die α,α'-Dialkylderivate sind bisher nicht in reinem Zustande isoliert worden, sind aber wahrscheinlich ebenso wie die Alkylenkampfer von Haller $C_8H_{14}<\overset{C:CHR}{\underset{CO}{|}}$ wahre Ketone. Die Kampfocarbonsäure besitzt bald die Keto-, bald die Enolstruktur des „Kampfenols", indem sie in nicht dissoziierenden Medien (Benzol, Äther), bimolar und eine Ketoverbindung, in dissoziierenden Lösungsmitteln monomolar und ein Enol ist (Brühl, B. **35**, 3514; **36**, 669, 1307). Die Ester der Kampfocarbonsäure sind stets monomolar, aber in nicht dissoziierenden Medien Ketoformen $C_8H_{14}<\overset{CH \cdot CO_2R}{\underset{CO}{|}}$, in dissoziierenden Enolformen $C_8H_{14}<\overset{C \cdot CO_2R}{\underset{COH}{\|}}$. Wird aber in den Kampfocarbonsäureestern das noch vorhandene labile Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt, so wird die Tendenz zur Enolisation wieder zurückgedrängt (Brühl, J. pr. II, **50**, 160, 180, 220). — Der Cyankampfer Hallers besitzt bald die Ketoform, bald die Enolform, ja sogar in seinen Alkylderivaten tritt er in beiden tautomeren Formen $C_8H_{14}<\overset{CR(CN)}{\underset{CO}{|}}$ und $C_8H_{14}<\overset{C(CN)}{\underset{COR}{\|}}$ auf. Bei dem Versuch, das labile Wasserstoffatom in der Kampfocarbonsäure oder die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch organische Acyle zu ersetzen, tritt die Claisensche Regel in Wirksamkeit, wonach die Tendenz zur Enolisation erhöht wird (Claisen, B. **25**, 1763; A. **277**, 206), so daß man nur Derivate einer Enolform $C_8H_{14}<\overset{C \cdot CO_2R}{\underset{CO \cdot Ac}{\|}}$ oder $C_8H_{14}<\overset{C:CHOH}{\underset{CO}{|}}$ erhält (Brühl, B. **35**, 4030; **36**, 4272). Erst durch die Grignardsche Reaktion gelang es, C-diacylierte Kampferderivate, wenn auch nur in geringer Ausbeute, zu erhalten; diese zersetzen sich und es bilden sich monoacylierte Kampfer, die wiederum Enolform, und zwar nach der Seitenkette hin, aufweisen.

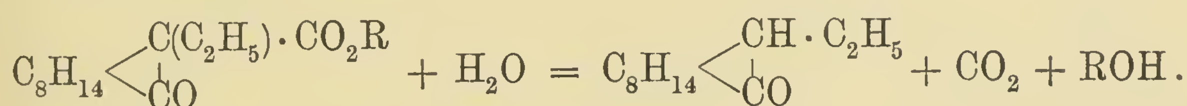
In einer späteren Abhandlung (B. **37** [1904], 746) berichtet Brühl über metallorganische Synthesen der Acylkampfer und a. a. O, S. 761 über die chemischen und physikalischen Eigenschaften und die Konstitution der Acylkampfer. Auf Grund der sehr umfangreichen Beobachtungen wird nachgewiesen, daß dem Oxymethylenkampfer und seinen Homologen die allgemeine Enolform $C_8H_{14}\langle{}^{C:CHOH}_{CO}$ zukommt (vgl. Originalarbeit).

In den beiden darauffolgenden Arbeiten (B. **37**, 2178; **37**, 3943) wird das physiologische Verhalten hierher gehöriger Kampferderivate besprochen, alsdann werden die Resultate der spektroskopischen Untersuchungen mitgeteilt.

Über die bisher vergeblichen Versuche zur Reduktion der Kampfocarbonsäuren und die Lösung dieser Aufgabe s. Bredt, A. **348**, 199.

Alkyl- bzw. Alkylidenkampfer.

Wie eben erwähnt, lassen sich nach Brühl Alkylkampfocarbonsäureester gewinnen; durch Verseifung dieser Ester mit alkoholischem Kali bei 180—200° resultieren Alkylkampfer (Minguin, C. r. **137** [1903], 1067; **138** [1904], 577):



$$C_8H_{14}\langle{}^{C(C_2H_5)\cdot CO_2R}_{CO} + H_2O = C_8H_{14}\langle{}^{CH\cdot C_2H_5}_{CO} + CO_2 + ROH.$$

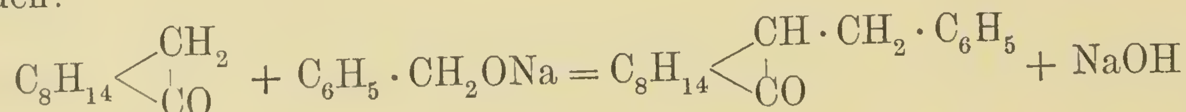
Auch kann man nach Minguin (C. r. **112**, 1369) und Haller (C. r. **113**, 55; **115**, 97; **136**, 788) zur Darstellung der Alkylkampfocarbonsäuren vom Cyankampfer bzw. dessen Alkylderivaten ausgehen, diese zu Kampfocarbonsäure bzw. Alkylkampfocarbonsäuren verseifen und aus letzteren CO_2 abspalten.

α-Methylkampfer $C_8H_{14}\langle{}^{CH\cdot CH_3}_{CO}$, aus Methylkampfocarbonsäureester und alkohol. Kali bei 130° darstellbar (Minguin, C. r. **112**, 1369; Thèse 45): schmilzt bei 38°, $[\alpha]_D = 270{,}65°$ (1,66 in 10 ccm Alkoh.). Aschan reduzierte Oxymethylenkampfer bzw. dessen Methyläther mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff-Eisessig: Smp. 37—38°, Sdp. ca. 220°, $[\alpha]_D = +270{,}65°$. — α-Brom-αMethylkampfer $C_8H_{14}\langle{}^{CBr\cdot CH_3}_{CO}$ (Minguin, C. r. **136**, 751), durch Bromieren von α-Methylkampfer gewonnen, kristallisiert in orthorhombischen Prismen. Der Methylenkampfer $C_8H_{14}\langle{}^{C:CH_2}_{CO}$ entsteht aus voriger Verbindung durch Behandlung mit siedendem alkoh. Kali: Smp. 30—35°, Sdp. 218°; mit HBr entsteht aus ihm der isomere Brommethylkampfer $C_8H_{14}\langle{}^{CH\cdot CH_2Br}_{CO}$. Der zu letzterem gehörige Alkohol

ist nicht bekannt, auch nicht der Aldehyd $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$, der die bisher nicht erhaltene, scheinbar unter den gegebenen Verhältnissen nicht existenzfähige tautomere Form des Oxymethylenkampfers darstellen würde.

Äthylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot C_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$. BAUBIGNY (Z. **1866**, 409) gewinnt ihn durch Behandlung von Natriumkampfer mit Äthyljodid, Sdp. 226 bis 229° (B., Z. **1868**, 298). Nach KANONNIKOW (J. pr. II, **31**, 352) und BRÜHL (B. **24**, 3707): d_{22} = 0,946, rechtsdrehend, Mol.-Brech. = 89,4; $Sdp._{42}$ = 131—136°. — Über den Cyanäthylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_5)\cdot CN\\ |\\ CO\end{matrix}$: $Sdp._{21}$ = 163—165°, vgl. HALLER (Bl. II, **24**, 733). — Der Äthylbromkampfer entsteht durch Bromierung des Äthylkampfers im geschlossenen Rohr, spaltet mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff ab und geht in den Äthylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot CH_3\\ |\\ CO\end{matrix}$ über: $Sdp._{10}$ = 110—115°.

Die Alkylkampfer, in denen das R der CH·R-Gruppe ein Aryl bedeutet, sind wiederholt dargestellt worden; besonders HALLER und MINGUIN, sowie HALLER und andere Mitarbeiter haben diese Reaktion studiert (HALLER, C. r. **113**, 22; **128**, 1270; **130**, 688; HALLER u. MULLER, C. r. **128**, 1370; **129**, 1005; HALLER u. MINGUIN, C. r. **136**, 69; MINGUIN, C. r. **128**, 1335; **136**, 751; **138**, 577). Entweder läßt man die aromatischen Aldehyde auf Natriumkampfer oder einfach auf Kampfer in alkoholischer Natriumäthylat- bzw. bornylatlösung einwirken. Werden diese Arylalkylidenkampfer mit Na und Alkohol reduziert, so entstehen Arylalkylkampfer, z. B. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$; diese Verbindungen können aber auch nach HALLER (C. r. **112**, 1490) direkt durch Einwirkung der Natriumverbindungen der aromatischen Alkohole auf Kampfer gewonnen werden:



$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix} + C_6H_5\cdot CH_2ONa = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix} + NaOH$$

(vgl. über Weiteres die Originalarbeit, sowie über die Einwirkung von Natriumisobutylat und Natriumpropylat auf Kampfer H. und MINGUIN, C. r. **142** [1906], 1309).

Benzylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHC_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ (HALLER, B. **24**, Ref. 732) aus d- oder l-Kampfer bildet sich d- oder l-Benzylidenkampfer, Smp. 95–96°; der i-Benzylidenkampfer schmilzt bei 78°. Taucht man die Kristalle der d- oder l-Mod. in Toluol ein, so entstehen enantiomorphe Ätzfiguren (MINGUIN, C. r. **128**, 1335). Über den d-Benzylidenkampfer ist ferner zu erwähnen, daß er sich nach HALLER u. MINGUIN (C. r. **130**, 1363) aus Phenyloxyhomokampfolsäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid bildet, ferner nach HALLER (C. r. **130**, 689) aus Borneolnatrium in Petrol-

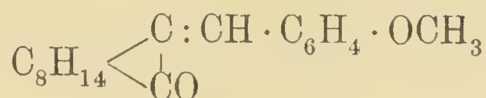
äther und Benzaldehyd: rhombisch (M., Bl. III, **27**, 544), Smp. 98°, *d* = 1,132 (M. und de Bollemont, C. r. **132**, 1574); über die Dichte der Lösungen in Toluol vgl. H. und Muller (C. r. **130**, 222); $[\alpha]_D = +429{,}25^0$ in ca. 7%iger Toluollösung. Mit HBr in Eisessig bildet sich Brombenzylkampfer vom Smp. 146°, dagegen beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure Benzalkampfolsäure und Phenyloxyhomokampfolsäure. — Benzalkampferoxim $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CHC_6H_5\\ | \\ C:NOH\end{smallmatrix}$: Smp. 197°, $[\alpha]_D = +389^0$ in 2%iger Chloroforml.; Natrium und siedender Amylalkohol reduzieren es zu Basen (Forster, Proc. Nr. **250**). Carbanilsäurederivat des Oxims: Smp. 169°, $[\alpha]_D = +275^0$ in 2%iger Chloroformlösung. Benzoylderivat: Smp. 106—107°, $[\alpha]_D = +246^0$ (in 2%iger Chlorof.). — l-Benzylidenkampfer: Smp. 98°, spez. Gew. 1,138 (M. und de Boll.). — Rac. Benzylidenkampfer: monoklin (M., Bl. III, **27**, 545): Smp. 78°, spez. Gew. 1,137.

Brombenzylidenkampfer $C_{17}H_{19}BrO$: d-Mod. (M. und de Boll., C. r. **132**, 1574): Smp. 82°, spez. Gew. 1,425. i-Mod.: Smp. 56°, spez. Gew. 1,422. Reduktionsprodukte $C_{17}H_{20}O$ entstehen aus dem Brombenzylidenkampfer, und zwar d-Mod.: Smp. 68° und i-Mod.: Smp. 43°.

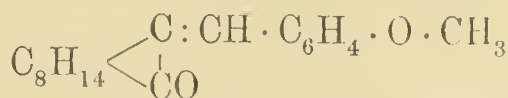
o-Brombenzylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_6H_4Br\\ | \\ CO\end{smallmatrix}$ (Haller und M., C. r. **133**, 82): Smp. 105°, $[\alpha]_D = +283^0$, gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Kampfersäure und o-Brombenzoesäure.

p-Brombenzylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_6H_4Br\\ | \\ CO\end{smallmatrix}$ (H. und M., C. r. **133**, 82), durch Einwirkung von Brom auf Benzylkampfer oder auf Benzylbromkampfer und Behandlung mit alkoh. Kalilauge usw.: Smp. 129—130°, $[\alpha]_D = +315^0$.

o-Methoxybenzylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3\\ | \\ CO\end{smallmatrix}$ (Haller, C. r. **113**, 25; Minguin, Bl. III, **27**, 546; H. und Muller, C. r. **128**, 1372; **130**, 222): d.-Mod.: monoklin, Smp. 92—94°, $[\alpha]_D = +431{,}50^0$. l-Mod.: Smp. 92—94°, $[\alpha]_D = -414{,}58^0$. — o-Äthoxybenzylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5\\ | \\ CO\end{smallmatrix}$: monoklin, Smp. 65° (Bl. III, **27**, 546; C. r. **113**, 26) — m-Methoxybenzylidenkampfer



(C. r. **128**, 1271, 1372; **130**, 222): Smp. 51—52°, Sdp.$_{10}$ = 208°, $[\alpha]_D = +379{,}35^0$ in 7½%iger Toluoll. — p-Methoxybenzylidenkampfer

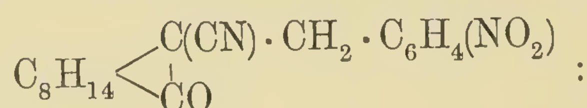


(C. r. **128**, 1272, 1372; Bl. III, **27**, 545): d-Mod.: Smp. 125°, $[\alpha]_D =$

+ 467,07° ($1^1/_2$ %ige Toluollös.). l-Mod.: Smp. 125°, $[\alpha]_D = -528{,}17°$ (vgl. auch M. und de Boll., C. r. **132**, 1574). i-Mod.: Smp. 99°, spez. Gew. 1,143 (M. und de Boll., C. r. **132**, 1574). — Piperonylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ (C. r. **128**, 1273, 1372; **130**, 222), d-Mod.: Smp. 159°, $[\alpha]_D = +435{,}40°$ (4%ige Toluoll.). l-Mod.: Smp. 159,5°, $[\alpha]_D = -393{,}8°$. — Cuminylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7\\ |\\ CO\end{matrix}$ (Haller, B. **24**, Ref. 732): Smp. 62°, Sdp.$_{20}$ = 230—237°, $[\alpha]_D = +495{,}68°$ (4 %ige Toluollös.) Haller und Muller (C. r. **130**, 222; **128**, 1372). — Cinnamylidenkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ (Haller): Sdp.$_{50}$ = 280—290°. Über diesen Kampferabkömmling vgl. auch Rupe u. Frisell (B. **38**, 104), ferner Brühl (B. **38**, 760): Sdp.$_{11}$ = 227—228,5°, Sdp.$_{0,5}$ = 159°, $[\alpha]_D$ in Benzol = + 269,74°, in Chlorof. + 296,11°.

Reduktionsprodukte der Alkylidenkampfer. Die Alkylidenkampfer lassen sich, da die doppelte Bindung benachbart der Ketogruppe steht, sehr leicht mittels Na und Alkohol reduzieren, wobei jedoch die Ketogruppe mitangegriffen wird; am besten reduziert man mit Natriumamalgam in angesäuerter methylalkoholischer Lösung.

Benzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$, aus Kampfer und Natriumbenzylat bei 220° oder aus Natriumkampfer und Benzylchlorid oder aus Benzylidenkampfer und Natriumamalgam entstehend (Haller, B. **24**, Ref. 731); bildet rhomb. Prismen (Minguin, Bl. III, **27**, 547), Smp. 51—52°, Sdp.$_{70}$ = 220—225°; vgl. über die Dichte der Lösungen Haller und Muller (C. r. **130**, 222; **129**, 1006). — Das Oxim $C_{17}H_{22}NOH$ schmilzt bei 127—128°. — Den Cyanbenzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ (Haller, B. **24**, Ref. 733), erhält man aus Cyankampfer, Benzylchlorid und Kalilauge: Smp. 58—59°. — Cyano-nitrobenzylkampfer



$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_4(NO_2)\\ |\\ CO\end{matrix}:$$

Smp. 104—105°. — Brom-o-benzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CHBr\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$, aus d-Benzylidenkampfer und Eisessig-Bromwasserstoffsäure erhältlich (Haller und Minguin C. r. **130**, 1362): Smp. 146°, $[\alpha]_D = +53{,}3°$. — Benzylbromkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$, erhält man in zwei stereoisomeren Formen aus d-Benzylkampfer und Brom in Schwefelkohlenstoff; Form a) Smp. 94—95° (H. und Minguin sowie Minguin und de Boll., C. r. **132**, 1574), $[\alpha]_D = +61°$; Form b) Smp. 90—91°, $[\alpha]_D = +20°$ in Alkohol. Rac. Mod. der Form a) Smp. 112°.

o-Methoxybenzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ | \\ CO\end{matrix}$ (Haller, C. r. **113**, 26): Smp. 49°.

o-Äthoxybenzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CO\end{matrix}$ (Minguin, Bl. III, **27**, 548 und H., C. r. **113**, 26; vgl. auch C. r. **129**, 1006; **130**, 222): Smp. 65°.

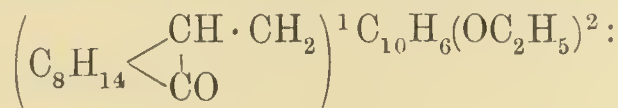
m-Methoxybenzylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ | \\ CO\end{matrix}$: Sdp.$_{10}$ = 205—206°. — p-Methoxybenzylkampfer: Smp. 71°.

Piperonylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2 \\ | \\ CO\end{matrix}$ (Haller, C. r. **128**, 1273; vgl. ferner C. r. **129**, 1006; **130**, 222): Smp. 70°.

Cuminylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \\ | \\ CO\end{matrix}$ (Haller u. Muller, C. r. **129**, 1006; **130**, 222).

γ-Phenylpropylkampfer $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO\end{matrix}$ (Rupe und Frisell, B. **38**, 114), aus Cinnamylidenkampfer durch Reduktion mittels Natriumamalgam entstehend: Sdp.$_{11}$ = 200°, $d_{20/4}$ = 1,0064, n_D = 1,5242. Über die weiteren Derivate, das Phenylbutadiënyltrimethylcyklopentan, Phenylbutadiënyltrimethylcyklopentancarbonsäure, Diphenylpropylendikampfer, die Dibromide, die Hydrobromide der Diphenylpropylendikampfer, die Di-γ-phenylpropyldikampfer $C_{38}H_{50}O_2$, über das Reduktionsprodukt $C_{38}H_{48}O_2$ vgl. die oben angeführte Originalarbeit.

Derivate des Naphtylmethylenkampfers sind der Methoxynaphtylmethylenkampfer $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}C : CH \\ | \\ CO\end{matrix}\right)^1 C_{10}H_6(OCH_3)^2$ (Helbronner, C. r. **133**, 45): Smp. 78°, $[\alpha]_D$ = +119,86°. Der zugehörige Methoxynaphtylmethylkampfer $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \\ | \\ CO\end{matrix}\right)^1 C_{10}H_6(OCH_3)^2$ schmilzt bei 96°, $[\alpha]_D$ = + 51,8°. — Der Äthoxynaphtylmethylenkampfer $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}C : CH \\ | \\ CO\end{matrix}\right)^1 C_{10}H_6(OC_2H_5)^2$ (H., C. r. **133**, 44), aus Natriumkampfer und 2-Äthoxynaphtaldehyd (1) darstellbar: Smp. 100°, $[\alpha]_D$ = +121,13°. — Der zugehörige Äthoxynaphtylmethylkampfer

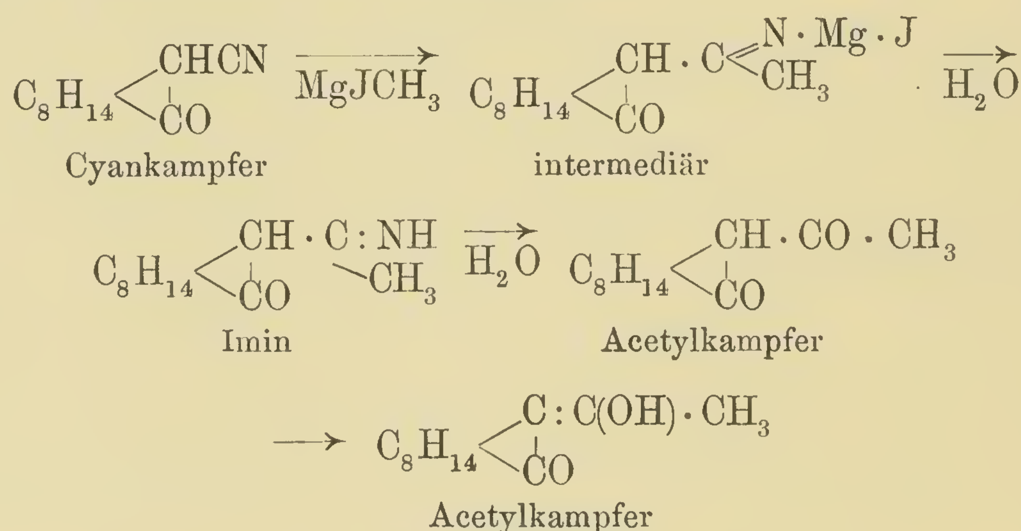


$$\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \\ | \\ CO\end{matrix}\right)^1 C_{10}H_6(OC_2H_5)^2 :$$

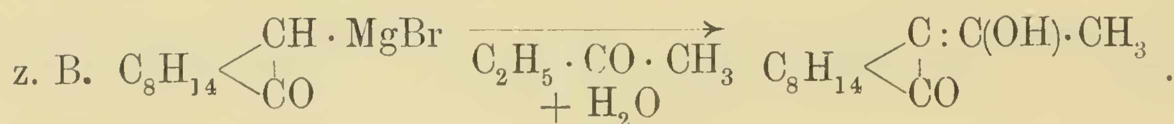
Smp. 112°, $[\alpha]_D$ = + 52,8°.

Acylkampfer.

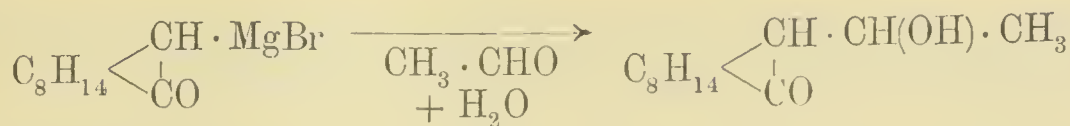
Bereits oben wurde ausführlich der Oxymethylenkampfer abgehandelt, ebenso gelegentlich der Besprechung der Arbeiten BRÜHLS über die Kampfocarbonsäuren die Darstellung der Acylkampfer angegeben (vgl. auch die älteren Versuche von BAUBIGNY, C. r. **63** [1866], 221; C. **1866**, 968). Hier sei folgendes nachgetragen. Der Oxymethylenkampfer repräsentiert in seiner tautomeren Ketoform den bisher nicht isolierten Formylkampfer. Aber auch die Homologe des Formylkampfers, die BRÜHL (vgl. oben) aus den Acylhalogenverbindungen und den Einwirkungsprodukten von Mg auf Chlor- bzw. Bromkampfocarbonsäureester darstellt (B. **36**, 4278; **37**, 746), gehören der Enolreihe an, wie B. nachgewiesen hat. Auch MALMGREN (B. **36**, 2627, 2633, 2640ff.) gewann die Homologen des Oxymethylenkampfers nach der GRIGNARDschen Reaktion durch Einwirkung von Aldehyden, Estern, Chloriden und Anhydriden einbasischer Säuren der aliphatischen und Benzolreihe auf Magnesiumbromkampfer; vgl. oben. Schließlich sei erwähnt, daß FORSTER und JUDD (Soc. **87**, 368; C. **1905**, I, 1468) durch Umsetzung Magnesiummethyljodid mit Cyankampfer das Acetylkampferimin (schmilzt bei 126° und gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung) erhielten; das Acetylkampferimin verhält sich gegen Alkalien indifferent, erleidet jedoch durch Säuren eine quantitative Spaltung in Ammoniak und Acetylkampfer:



In sehr guter Ausbeute erhält man die Acylkampfer durch gleichzeitige Einwirkung der überschüssigen betreffenden Fettsäureester und Magnesium auf die ätherische Lösung des α-Bromkampfers:



Über die Eigenschaften der Acylkampfer vgl. oben. Es sei erwähnt, daß bei der Einwirkung von Aldehyden bzw. Ketonen auf das Reaktionsprodukt zwischen Mg und der ätherischen Lösung des α-Bromkampfers sekundäre und tertiäre Alkohole gewonnen wurden, die Derivate der α-Homologen des Kampfers sind, z. B.

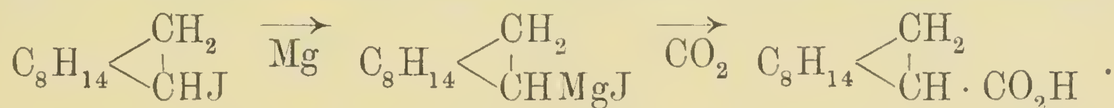


(vgl. ebenfalls oben).

Einwirkung von CS_2 auf Natriumkampfer. Verbindung $C_{24}H_{28}$-O_2S_3. Versetzt man eine Lösung von 100 g Kampfer und 9 g Na in 500 g Xylol mit CS_2 (HALLER, Diss. Nancy **1879**, S. 37), so erhält man dieses Produkt von angegebener Bruttoformel in goldglänzenden Nadeln, die von Alkalien nicht angegriffen werden.

Kampfancarbonsäure.

Zur Bildung der Kampfancarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH\cdot COOH\end{matrix}$ ist nachzutragen, daß ZELINSKY (B. **35** [1904], 4418) sie bei der Einwirkung von CO_2 auf die Mg-Verbindung des Bornyljodids (vgl. dieses) erhalten hat:



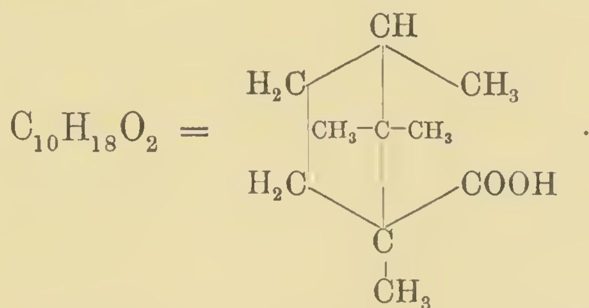
Die Säure schmilzt bei 69—71°; eben ihr entstehen bei erwähnter Reaktion Kohlenwasserstoffe.

Eine Oxykampfancarbonsäure ist die Borneolcarbonsäure BREDTS (A. **348**, 199).

Einwirkung von Kaliumhydroxyd bzw. Kalilauge auf Kampfer.

Über die Reaktionsprodukte der Kalischmelze des Kampfers vgl. Kampfersäure.

Kampfolsäure



Die Kampfolsäure gehört zu denjenigen Derivaten des Kampfers, die man am längsten kennt. DELALANDE (A. ch. III, **1** [1841], 120; A. **38**, 337) läßt Kampferdampf über eine Schicht eines auf ca. 350—400° erhitzten Gemenges von Ätzkali und Kalk streichen; die hierbei gebildete Säure bleibt an Kali bzw. Kalk gebunden zurück; für sie wurde der Smp. 80° und der Sdp. ca. 250° beobachtet. Mit P_2O_5 destilliert entstand ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16}, den man Kampfolen nannte. Diese Säure, für die man sofort die richtige Bruttoformel $C_{10}H_{18}O_2$ ableitete, kann also als Wasseranlagerungsprodukt an Kampfer betrachtet werden; diese Wasseranlagerung

durch konzentriertes Alkali ist demnach eine andere wie die durch Säuren bewirkte und, wie wir bereits früher sahen, für Ringketone eigentümlich, indem der Ring unter Wasseranlagerung gesprengt wird.

Barth (A. **107** [1858], 249) beschäftigte sich ebenfalls mit der Säure und versuchte ihre ev. Zugehörigkeit zur Angelica-, Croton- und Ölsäure darzutun; da sie beim Schmelzen mit KOH jedoch keine Essig- oder Caprylsäure gab, so folgerte er, daß sie nicht in diese Reihe gehöre.

Berthelot (A. **110** [1859], 368; A. **112**, 363) erhitzte Kampfer mit alkohol. Kali in Bomben, um ev. die Aldehydnatur des Kampfers nachzuweisen, wobei analog der von Cannizzaro beim Benzaldehyd durchgeführten Reaktion Kampfol $C_{10}H_{18}O$ und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ entstehen sollte. In der Tat bildet sich nun auch hierbei eine Säure, die von Berthelot als $C_{10}H_{16}O_2$ angesprochen und „Camphinsäure" genannt wurde; aus diesem Grunde sah B. auch den Kampfer als Aldehyd an, eine Auffassung, die sich lange erhielt.

Malin (A. **145** [1868], 201) arbeitete das Baubignysche Verfahren zur Darstellung von Borneol nach, wandte Kalium anstatt des Natriums an und war der Meinung, daß die Bildung des Natriumkampfers, den B. erhielt, nur die erste Phase einer Reaktion sei: „die, wenn man die Kampferlösung mit Natrium andauernd erhitzt, in eine zweite übergeht, aus welcher andere Produkte hervorgehen." 10 g Kampfer, die in der dreifachen Menge Steinöl gelöst waren, reagierten nach etwa zwei Stunden auf Kaliumstücke nicht mehr, wenn die Flüssigkeit am Rückflußkühler im Sieden erhalten wurde. Malin erkannte die Identität der hierbei entstehenden Säure mit der Kampfolsäure.

Wheeler (A. **146**, 84) kommt auf die „Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$" Berthelots zurück und gibt ihr ebenfalls noch die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$.

Kachler (A. **162** [1872], 259) beschäftigte sich später gleich mit der Kampfolsäure und fand zunächst, daß man, wenn man nach Baubigny in Toluollösung mit Natrium arbeitet, im wesentlichen Borneol und Kampfernatrium erhält, und daß man nach dem Malinschen Verfahren nur dann die Kampfolsäure in größerer Menge gewinnt, wenn man über 100° siedendes Steinöl anwendet, daß also die Temperatur eine große Rolle bei der Reaktion spielt. K. beobachtet für die Säure einen höheren Smp., und zwar 95°, ferner, daß Kampfolsäure sich in rauchender Salpetersäure auflöst und aus der Lösung durch Wasser unverändert ausgefällt wird, daß dagegen beim Kochen mit Salpetersäure langsame, aber vollständige Oxydation eintritt, wobei Kampfer-, hauptsächlich aber Kampforonsäure gewonnen wird. K. beschreibt alsdann einige kampfolsaure Salze, die Einwirkung von Brom auf Kampfolsäure, wobei er nach der Reaktion mit heißem Alkohol eine Säure $C_{10}H_{14}O_4$ erhält, die mit dem Oxykampfersäureanhydrid Wredens (B. **2**, 552) identisch sei, ferner Kampfersäureanhydrid, so daß Brom im wesentlichen nur oxydierend gewirkt habe. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Kampfolsäure erhielt K. ein bei 222—226° siedendes Chlorid $C_{10}H_{17}ClO$. Durch trockne Destillation kampfolsaurer

Salze hatte DELALANDE einen Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{34}O$, den er „Campholon“ nannte, erhalten; K. fand nun, daß bei dieser Reaktion wohl ein derartig zusammengesetztes Produkt entsteht, welches aber nach wiederholter Destillation über Na einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} vom Sdp. 135—137° liefert, den er als wahrscheinlich identisch mit dem oben erwähnten „Campfolen“ DELALANDES vom Sdp. 135° hielt.

K. (a. a. O., S. 267) weist alsdann nach, daß die Kampfinsäure BERTHELOTS nicht existiert, sondern daß wahrscheinlich ein Gemisch von Kampfolsäure mit anderen Substanzen vorliege.

Über die Darstellung der Kampfolsäure vgl. ferner ERRERA (G. **22**, I, 208). — MONTGOLFIER (A. ch. V, **14**, 99) erhält die Kampfolsäure beim Erhitzen von Kampfer mit Na in luftleeren Rohren auf 280°. — GUERBET (A. ch. VII, **4**, 291) kocht ähnlich wie ERRERA 40 g Na mit 500 g Kampfer und 500 ccm Xylol, verjagt das Xylol im Vakuum und erhitzt den Rückstand 24 Stunden hindurch im Autoklaven auf 280°; man übergießt das Produkt mit Wasser, versetzt die wäßrige Lösung mit HCl bis zu beginnender CO_2-Entwicklung und sättigt alsdann, nachdem die schwach alkalische Lösung vom Harz befreit ist mit CO_2, so fällt nur Kampfolsäure aus, während Isokampfolsäure (siehe unten) gelöst bleibt.

Eig. der Kampfolsäure: Smp. 105—106°, Sdp. 255°; mit Wasserdämpfen flüchtig. Elektr. Leitverm.: OSTWALD (Ph. Ch. **3**, 405); $[\alpha]_D = + 49{,}8°$ (1 g Mol.-Gew. in 1 l. Alkohol). Mol.-Verbrennungsw. 1410,1 Kal. (BERTHELOT und RIWALS, A. ch. VII, **7**, 42). Kampfolsäure ist eine schwache Säure, da sie aus der Lösung der Alkalisalze durch CO_2 gefällt wird. Schüttelt man mit schwach rauchender H_2SO_4 in der Kälte, so entsteht Dikampfolen $(C_9H_{16})_2$. Erhitzt man mit HJ ($d = 2{,}0$), so erhält man nach GUERBET CO, Hexahydromesitylen, Pseudocumol und Hexahydropseudocumol (?); mit sehr konz. HBr bildet sich bei 200° Kampfolen, während beim Erhitzen mit Brom eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$ entsteht, die von p-Xylylessigsäure verschieden ist (G., C. r. **125**, 34). Über die Salze vgl. besonders auch GUERBET (A. ch. VII, **4**, 306).

Ester der Kampfolsäure. KACHLER konnte den Äthylester nicht erhalten beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl. GUERBET (A. ch. VII, **4**, 317) stellte die Ester aus dem Kampfolsäurechlorid und den entsprechenden Alkoholen dar. Der Methylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CH_3$ hat Sdp. 208°, $d_0 = 0{,}9723$; der Äthylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$ zeigt $\text{Sdp.}_{759} = 220°$, $d_0 = 0{,}9534$; der Isopropylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_3H_7$: Sdp. 228°, $d_0 = 0{,}9377$; der Isobutylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_4H_9$: Sdp. 250°, $d_0 = 0{,}9365$; der Isoamylester: Sdp. 263—265°, $d_0 = 0{,}9361$; Phenylester $C_9H_{17} \cdot CO \cdot OC_6H_5$: Smp. 20°, Sdp. 305°.

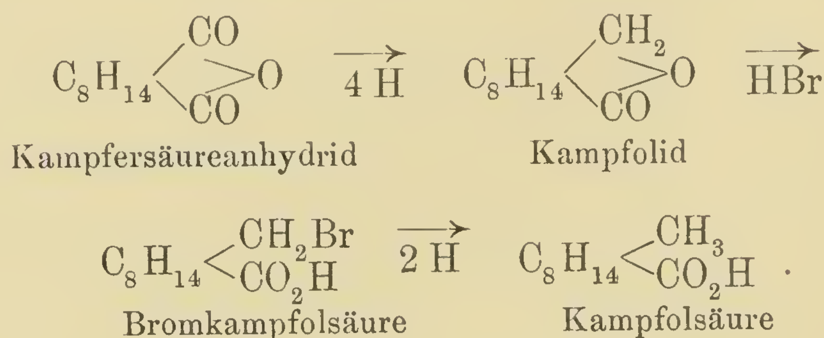
Das Anhydrid $(C_9H_{17} \cdot CO)_2O$, mittels Essigsäureanhydrid dargestellt, schmilzt bei 56° und siedet unter 20 mm Druck bei 209—210°. Das Amid $C_9H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 79—80° (ERRERA); das Phenylhydrazid $C_9H_{17}CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ bei 171°. Das Nitril $C_9H_{17} \cdot CN$ hat den Smp. 72—73° und siedet von 217—219°. Die Aminokampfol-

säure $C_9H_{17}(NH_2)\cdot COOH$ (ODDO und LEONARDI (C. **1896**, II, 355) wird durch Reduktion der β-Kampfernitrilsäure mittels Na und Alkohol gewonnen:



das Hydrochlorid dieser Säure schmilzt bei 268—270°, wobei Salzsäure und Wasser abgespalten werden und ein bei 228—230° schmelzendes Laktam $C_8H_{14}<\overset{CH_2}{\underset{CO}{>}}NH$ gebildet wird.

Wichtig für die oben angegebene Konstitution der Kampfolsäure ist ihre Synthese aus der Kampfersäure von HALLER und BLANC (C. r. **130** [1900], 376):

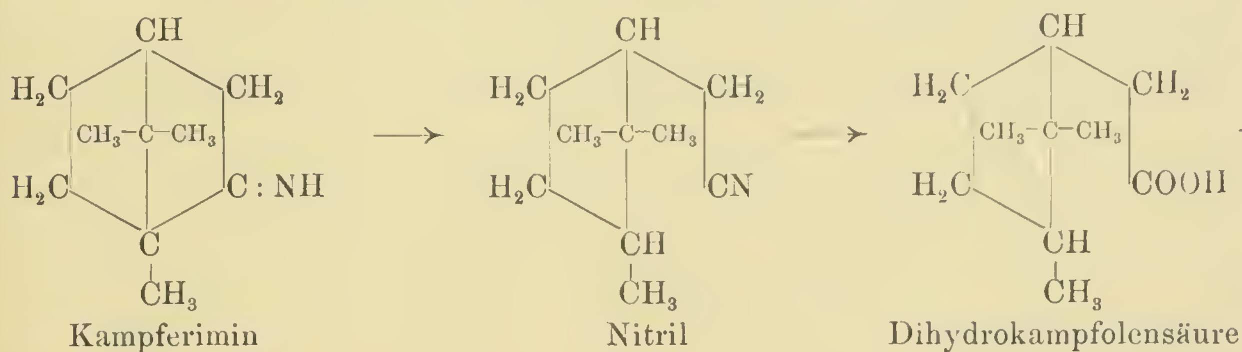


Isokampfolsäure. GUERBET (Bl. III, **11**, 905; C. r. **119**, 278) entdeckte diese Säure. die sich neben der Kampfolsäure beim Erhitzen von Kampfer mit Na auf 280° bildet. Das hierbei entstehende Gemenge der Rohsäuren wird fast neutralisiert und in die kaum alkalisch reagierende Lösung CO_2 eingeleitet, wodurch nur die Kampfolsäure gefällt wird. Das Filtrat wird alsdann mit HCl versetzt und der entstehende Niederschlag, der noch etwas Kampfolsäure enthält, in der Kälte mit Alkohol und HCl-Gas behandelt, wobei nur die Isokampfolsäure esterifiziert wird. Die Isokampfolsäure siedet nicht unzersetzt bei 255—256°, $Sdp._{65} = 180—181°$, $d_0 = 0{,}9941$, $[\alpha]_D = 24{,}38°$; sie ist eine viel stärkere Säure als die Kampfolsäure. Über ihre Salze vgl. GUERBET (Bl. III, **13**, 769).

Ester der Isokampfolsäure (GUERBET). Methylester $C_{10}H_{17}O_2$-CH_3: Sdp. 216—218°, $d_0 = 0{,}9593$; Äthylester $C_{10}H_{17}O_2\cdot C_2H_5$: Sdp. 228 bis 229°, $d_0 = 0{,}9477$; Isopropylester $C_{10}H_{17}O_2\cdot C_3H_7$: Sdp. 245—246°; Isobutylester $C_{10}H_{17}O_2\cdot C_4H_9$: $Sdp._{40} = 150—151°$; Isoamylester $C_{10}H_{17}O_2\cdot C_5H_{11}$: $Sdp._{25} = 167—168°$; Chlorid $C_{10}H_{17}OCl$: $Sdp._{100} = 135$ bis 137°; Amid $C_9H_{17}\cdot CONH_2$, Smp. 116°.

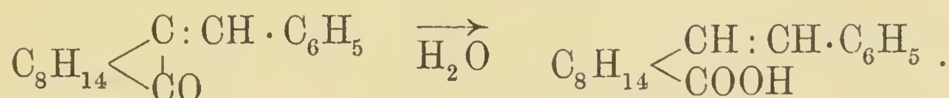
Zur **Konstitution** der Isokampfolsäure ist zu bemerken, daß in dieser Säure eine stereoisomere Form der Kampfolsäure vorliegen könnte, da letztere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält; jedoch ist dagegen anzuführen, daß die Ester der Isokampfolsäure höher sieden als jene der Kampfolsäure, ferner ist die Isokampfolsäure eine bedeutend stärkere Säure als die Kampfolsäure, Tatsachen, die sich nicht gut durch Stereoisomerie der beiden Säuren erklären lassen. MAHLA und TIEMANN (B. **33**, 1932) halten die Isokampfolsäure für identisch mit der α-Dihydrokampfolen-

säure, welche wir nach unserer heutigen Auffassung als eine substituierte Essigsäure ansehen, und die folgendermaßen entsteht (vgl. unten):



Die Eigenschaften dieser Säuren stellten M. u. T. fest zu: Sdp.$_{22}$ = 160°, unter gewöhnlichem Druck bei 258°, $\alpha_D = +28^0 26'$ (100 mm-Rohr), $d = 0{,}98048$, $n_D = 1{,}46277$, M. R. = 47,73 (ber. 47,74). Durch diese Auffassung wäre die stärkere Säurenatur der Isokampfolsäure der Kampfolsäure gegenüber genügend erklärt; danach müßte alsdann der Kampferring an einer anderen Stelle aufgegangen sein. Die Dihydrokampfolensäure war von M. und T. aus dem Nitril dargestellt worden, das seinerseits aus Kampferimin durch Erhitzen in einer Röhre auf dem Wasserbade, während ein Luftstrom durchgesaugt wurde, gewonnen war. —

Eine ähnliche Aufspaltung, wie sie der Kampfer zur Kampfolsäure erleidet, beobachten wir auch bei gewissen substituierten Kampfern, so z. B. beim Benzylidenkampfer, aus welchem hierbei die Benzylidenkampfolsäure (Haller und Minguin, C. r. **130** [1900], 1362) entsteht:

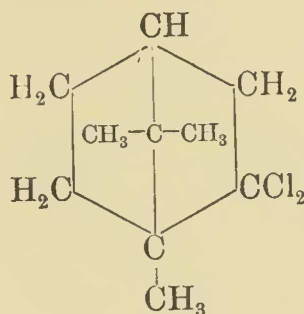


Diese Säure wird durch Erhitzen des Benzylidenkampfers oder auch des Monobrombenzylkampfers mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure in Autoklaven auf 100° erhalten; sie bildet eine glasartige Masse. Neben ihr entsteht die Phenyloxyhomokampfolsäure $C_{17}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<{CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \atop COOH}$, Smp. 217°, $[\alpha]_D = 68{,}6^0$ (alkohol. Lösung). Der Methylester der letzteren Säure $C_{18}H_{26}O_3$ schmilzt bei 105°, $[\alpha]_D = +66{,}4^0$ (in Toluoll.); er wird dargestellt worden durch Einwirkung von CH_3J auf das Ag-Salz. Esterifiziert man die Phenyloxyhomokampfolsäure mit HCl und Methylalkohol, so wird der Benzylidenkampfolsäuremethylester $C_{18}H_{24}O_2$ gebildet: Sdp.$_{15}$ = 205—210°, $[\alpha]_D = +20^0$ (Toluollös.).

Die **Einwirkung der Salze auf Kampfer** ist wiederholt gestreift worden. Die ihrer chemischen Natur nach indifferenten Salze sind auch ohne Einwirkung auf Kampfer; die sauren Salze, auch Zinkchlorid usw., wirken wasserabspaltend (vgl. oben Überführung des Kampfers in Cymol usw.).

Ein Kobalticyanhydrat des Kampfers $2\,C_{10}H_{16}O + H_3CoCN_6 + H_2O$ beschreiben v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 2694) als weiße Nadeln.

Die Einwirkung von PCl_5 auf Kampfer ist ausführlich unter Kampfen (vgl. dieses) beschrieben worden. Hier sei nur erwähnt, daß bei der Einwirkung von PCl_5 in der Kälte nach längerer Zeit ein Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht (Spitzer, A. **196**, 262; M. **1**, 312 und vorher Pfaundler, A. **115**, 29). Louginine und Lippmann (Spl. **5**, 260) erhalten bei der Destillation dieses Dichlorids Cymol. Kachler und Spitzer (A. **200**, 361) gewinnen dasselbe Dichlorid beim Chlorieren von Bornylchlorid. Nach Marsh und Gardner (Soc. **71**, 288) ist jedoch die aus dem Kampfer gewonnene Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$ nicht einheitlich, sondern sie läßt sich durch Behandlung mit Petroläther in α- und β-Chlorkampfenhydrochlorid zerlegen (vgl. auch Bredt, Rochussen und Monheim, A. **314**, 384). Die α-Verbindung schmilzt bei 160—163° und hat $[\alpha]_D = -27{,}7°$, während die β-Verbindung $[\alpha]_D = -13{,}6°$ zeigt. B., R. und M. erhalten neben dem α-Chlorkampfenhydrochlorid noch ein Dichlorkampfan (Gemisch?) vom Smp. 157—158°, welches beim Behandeln mit 90%iger H_2SO_4 Carvenon und in ein neues, viertes, isomeres Dichlorkampfan vom Smp. 187—188° liefert. — Zur Konstitution dieser Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$ ist zu erwähnen, daß ursprünglich das wahre Dichlorid des Kampfers



vorliegen dürfte, daß aber dieses Dichlorid zum Teil auch durch Umlagerung in gechlorte Kampfene (vgl. Kampfen) übergehen dürfte.

Unter den **Verbindungen des Kampfers mit organischen Molekülen** sind noch folgende zu erwähnen:

Chloralhydratkampfer $CCl_3CHO \cdot H_2O + C_{10}H_{16}O$ (Zeidler, J. **1878**, 645; siehe auch Cazeneuve und Imbert, Bl. II, **34**, 209; C. **1880**, 692; Cazeneuve, Bl. II, **36**, 650; C. **1882**, 177; Cotton, Pharm. Ztg. **32**, 150; C. **1887**, 411) krist. Verbindung von Kampfer mit Chloralhydrat wird durch Zusammenreiben von Kampfer mit Chloralhydrat gewonnen; flüssig, $d = 1{,}2512$, $[\alpha]_D = 33{,}45°$; durch Wasser oder bei der Destillation wird er in seine Komponenten zerlegt. — Chloralalkoholatkampfer $CCl_3CHO \cdot C_2H_6O + C_{10}H_{16}O$ (?) (Zeidler), $d = 1{,}777$, $[\alpha]_D = 36{,}9°$.

Glukosekampfer und Rohrzuckerkampfer werden nach Schiff (A. **244**, 28) wie Benzaldehydglukose gewonnen und zeigen auch dieselben Eigenschaften.

Verbindungen von Kampfer mit Phenolen usw. gewann Léger (Bl. III, **4**, 725; frühere Arbeiten siehe unter Buffalini, C. **1872**, 25 und Desesquelle, Chem. Ztg. **13**, Rep. **154**, 224; C. **1889**, II, 562). Phenolkampfer $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_6O$ wird bei $-23°$ kristallinisch, $d_0 = 1{,}0205$. — Ein Phenolhemikampfer $C_{10}H_{16}O \cdot 2C_6H_6O$ von $d_0 = 1{,}040$ bleibt bei

-50^0 flüssig. — α-Naphtolkampfer $C_{10}H_{16}O \cdot C_{10}H_8O$: flüssig, $d_0 = 1{,}0327$. — β-Naphtolkampfer $5\,C_{10}H_{16}O \cdot 3\,C_{10}H_8O$: $d_0 = 1{,}0396$. — Der Resorcinkampfer $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_6O_2$ bildet große Tafeln vom Smp. 29^0, der Resorcinbikampfer $2\,C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_6O_2$ bei 0^0 große Kristalle und besitzt $d_{15} = 1{,}0366$. — Salicylsäurekampfer $2\,C_{10}H_{16}O \cdot C_7H_6O_3$: mikroskopische Nadeln vom Smp. 60^0.

Verbindungen des Kampfers mit Naphtalin siehe unter GIRARD (Journ. pharm. chim. 5, **24** [1891], 105).

Über Kampferoxalsäure $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot CO \cdot COOH \\ | \\ CO\end{array}\right.$ vgl. B. TINGLE (Soc. **57** [1890], 653), ferner B. TINGLE und A. TINGLE (Am. **19**, 393; **20**, 318; **21** [1899], 238; **23** [1900], 214).

Physiologische Versuche mit den Kampferderivaten wurden von KOBERT und LEWY ausgeführt. Vorher hatten KOBERT und LAPIN, ferner GOTTLIEB (B. **35** [1902], 3518) festgestellt, daß die Kampfocarbonsäure auf das Herz und das Nervensystem nicht einwirkt, dagegen zeigen die Ester die charakteristische krampferregende Wirkung des Kampfers, aber nicht in so hohem Grade wie dieser; am stärksten zeigte sich die Wirkung des Amylesters, dagegen war sie beim Äthylester geringer und noch geringer beim Methylester. Es scheint so, als ob die physiol. Wirksamkeit in Beziehung zur elektrolyt. Dissoziation der Ester steht, indem der stark dissozierte Methylester am wenigsten heftig, der schwach dissoziierte Amylester dagegen am stärksten wirkt. KOBERT und LEWY, sowie GOTTLIEB zeigten nun, daß der Oxymethylenkampfer sich wie die Kampfocarbonsäure verhält und die charakteristische Kampferwirkung nicht zeigt; ebenso treten seine baktericiden Eigenschaften wenig hervor. Anders verhalten sich die Oxyäthyliden- und Oxypropylidenkampfer, indem diese sich in ihrer physiol. Wirkung dem Kampfer selbst nähern. — In bezug auf Mono- und Dijodkampfer liegen physiol. Versuche, von E. MERCK angestellt, vor. Jodkampfer hat weder ausgeprägte antiseptische Eigenschaften, noch löst er Kampfersymptome aus, außerdem ist er nicht giftig und reizt nur empfindliche Schleimhäute, dagegen wirkt Dijodkampfer stärker, indem er z. B. die Schleimhäute des Magens ätzend angreift.

Identifizierung des Kampfers. Trotzdem der Kampfer bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, gelingt es nicht immer, ihn sofort zu identifizieren, namentlich dann nicht, wenn Borneol zugegen ist. Man unterwirft zunächst das betreffende ätherische Öl der fraktionierten Destillation und fängt die zwischen 200—210° siedenden Anteile auf. Alsdann behandelt man nach den Verfahren von AUWERS (B. **22**, 605) oder ANGELI und RIMINI (G. **26**, II, 35) oder nach BÉHAL (Bl. III, **13**, 835) (vgl. oben Kampferoxim) die Fraktion mit Hydroxylamin zur Darstellung des Oxims; das Kampferoxim schmilzt bei $119{,}5^0$. Das Oxim des Kampfers dreht rechts, $[\alpha]_D = +41{,}38^0$ (1 Tl. in 12 Tl. absolutem Alkohol; BECKMANN, A. **250**, 354), während das l-Kampferoxim zeigt: $[\alpha]_D = -41{,}3^0$ (0,5765 g in 25,2 ccm Alkoh.; POPE, Soc. **75**, 1108).

Ferner eignet sich zum Nachweis des Kampfers das bei 236—238° schmelzende Semicarbazon, sowie das p-Bromphenylhydrazon vom Smp. 101° (Tiemann, B. **28** [1895], 2191). — Kommt Kampfer mit Borneol zusammen vor, so benutzt man zur Trennung das Verfahren von Haller (C. r. **108** [1889], 1308), wonach man das Gemisch mit Bernsteinsäureanhydrid erwärmt; hierbei bildet sich der saure Bernsteinsäureester des Borneols, den man durch sein Natriumsalz in wäßrige Lösung bringt. Durch Ausschüttelung der alkalischen Lösung mit Äther kann man Kampfer abtrennen. An Stelle von Bernsteinsäureanhydrid kann man auch Phtalsäureanhydrid verwenden. Schließlich sei erwähnt, daß man durch Erhitzen mit Bernstein- oder Stearinsäureanhydrid aus dem Gemenge des Kampfers und Borneols hochsiedende Ester des Borneols erhält, die bei der Wasserdampfdestillation zurückbleiben, während der leicht flüchtige Kampfer mit den Wasserdämpfen übergeht. Eines der ersten Verfahren zur Trennung rührt ferner von Beckmann her, der den Kampfer in sein Oxim überführte und das Gemisch von Kampferoxim und Borneol mit verd. Schwefelsäure behandelte, wobei das Kampferoxim in Lösung ging und das Borneol durch Ausäthern entfernt werden konnte; es empfiehlt sich jedoch, den Äther wiederholt mit verd. H_2SO_4 auszuschütteln, um in den Äther übergegangenes Oxim vom Borneol abzutrennen.

Zur Bestimmung des Kampfers im Kampferöl vgl. Löhr (Ch. Ztg. **25**, 292); zunächst durch fraktionierte Destillation, alsdann durch Ausfrierenlassen usw. gelang es L., den Kampfer vollkommen abzuscheiden (vgl. Originalarbeit). Eine quantitative Bestimmung des Kampfers ist auch möglich unter Benutzung der optischen Aktivität derselben; s. Förster, B. **23**, 2983.

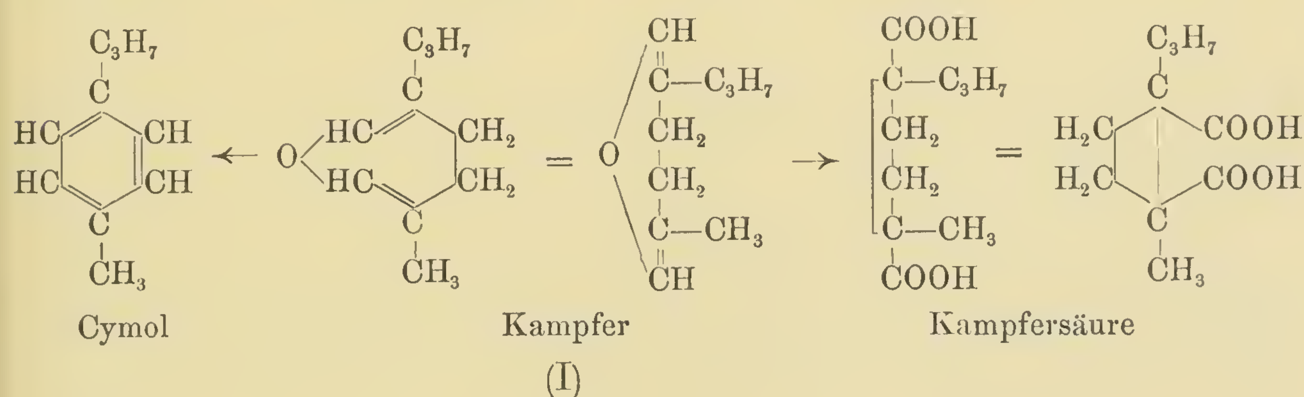
Zur **Konstitution des Kampfers** vgl. oben Vorkommen, Isolierung usw. des Kampfers. Wie a. a. O. auseinandergesetzt wurde, gelang es in der Periode 1770—1830 nicht, die Bruttoformel des Kampfers festzustellen.

Erst der Zeitabschnitt 1830—1857 brachte in dieser Hinsicht Klarheit, indem Dumas endgültig die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ ermittelte. Auch konnte durch Oxydation des Borneols zu Kampfer im Jahre 1841 durch Pelouze die nahe Beziehung dieser Verbindung zum Borneol festgestellt werden. Wenn man sich auch in dieser Periode wie schon in der früheren über die Klassen der Alkohole, Aldehyde, Säuren, Äther und Ester klar war, und wenn man auch die Beziehung des Kampfers zum Borneol bereits in dieser Periode in Parallele stellte mit jener eines Aldehyds zum Alkohol, so war diese Ansicht im Jahre 1857 doch noch mit Recht umstritten.

Allerdings hielt man auch noch in der nächsten Periode 1857—1872 zunächst an der Aldehydnatur des Kampfers fest, und zwar besonders durch die vermeintliche Überführung des Kampfers von seiten Berthelots in „Camphol" $C_{10}H_{18}O$ und „Camphinsäure" $C_{10}H_{16}O_2$; die Ansicht über die Bruttoformel dieser Säure war, wie oben auseinandergesetzt, eine irrige, da $C_{10}H_{18}O_2$ vorlag, also traf die Parallele mit der Überführung des Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoësäure (Cannizzaro) nicht

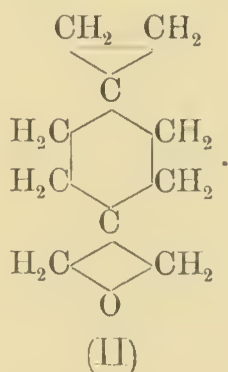
zu. Am Ende der Periode, im Jahre 1872, war man zweifelhafter als je über die Natur des Sauerstoffatoms im Kampfer, indem der eine Teil der Chemiker letzteren als Oxyd, der andere als Aldehyd, der dritte schließlich als Keton auffaßte; die Klasse der Ketone war gerade in dieser Periode besonders studiert und von den Aldehyden usw. abgetrennt worden. Hatte man in bezug auf die Anordnung der Kohlenstoffatome im Kampfer in der früheren Periode natürlich unklare Vorstellungen, so war in diesem Zeitabschnitt ein Fortschritt in der Auffassung der Konstitution des Kampfers festzustellen, nachdem Kekulé im Jahre 1859 die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms in klarer Weise ausgesprochen und die Verkuppelung der einzelnen Kohlenstoffatome durch Valenzen in den organischen Molekülen angenommen hatte. Hinzukam die Benzoltheorie Kekulés, so daß man keinen Anstand nahm, die Konstitution des Kampfers mit derjenigen des Cymols in enge Beziehungen zu bringen.

Victor Meyer (B. **3** [1871], 121) zieht die Oxydformel vor, nimmt jedoch nicht den fertig gebildeten Benzolring an, sondern läßt denselben erst beim Übergang in Cymol entstehen; er schlägt folgende Formel vor:

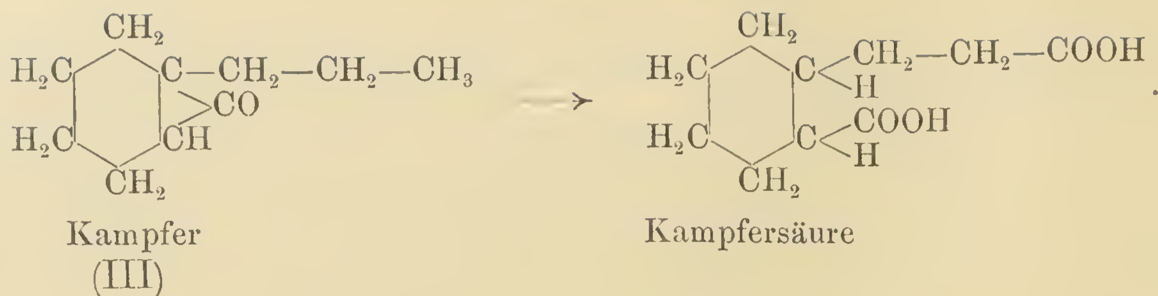


(I)

Den Übergang in Kampfersäure und Cymol formuliert er wie angegeben. Noch in demselben Jahre spricht sich auch Hlasiwetz (B. **3**, 544; **4**, 383) für die Oxydnatur des Kampfers aus; jedoch nimmt Hl. bereits einen fertig gebildeten Sechsring an und verlegt die Oxydbindung in eine Seitenkette, so daß er zu folgender Formel kommt:

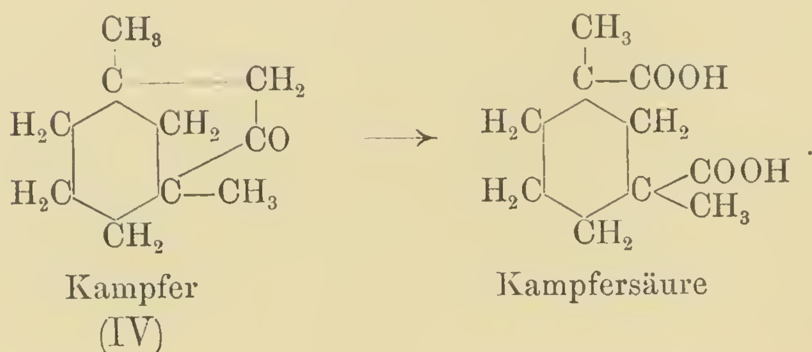

(II)

Kachler (A. **164**, 92; **169**, 185) zieht im Jahre 1872 die Ketoformel vor und erteilt dem Kampfer folgende Konstitution, indem er für ihn ein bicyklisches System annimmt, den Kampfer als Ringketon anspricht und die Kampfersäure als monocyklische Dicarbonsäure auffaßt:



Kampfer (III) — Kampfersäure

WREDEN (B. **5**, 765, 1106; **10**, 714) entscheidet sich ebenfalls für die Ketoform, als welche er folgende in Vorschlag bringt:

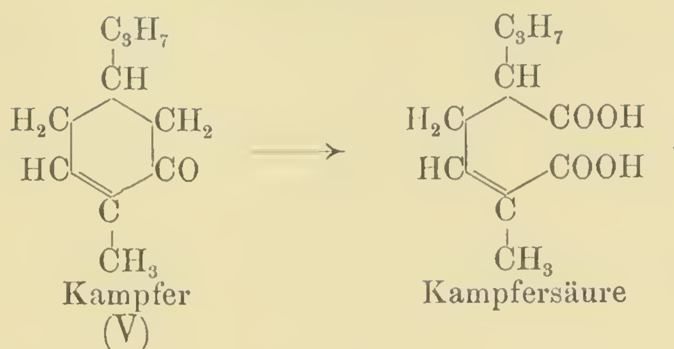


Kampfer (IV) — Kampfersäure

W. will auf diese Weise die Überführung der Kampfersäure in hydrierte m-Xylolderivate erklären.

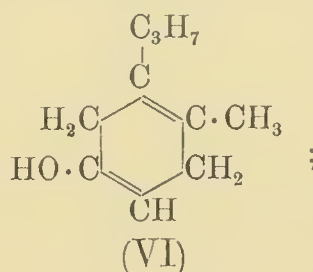
Alle diese Formeln legen das Hauptgewicht auf den Übergang des Kampfers in Cymol und andere Benzolderivate; sie lassen aber die invertierende Wirkung der Wärme und Säure, welche bei allen diesen Reaktionen zur Erscheinung kommt, außer acht, obwohl die Forscher selbst vielfach angeben, daß diese Reaktionen keine einfachen sind. — Man sieht demnach, daß man sich bis zum Jahre 1872 weder darüber einig war, ob im Kampfer ein Aldehyd, Keton oder Oxyd vorliegt — allerdings zählte die Ansicht für eine Aldehydnatur des Kampfers nur noch die wenigsten Anhänger —, noch hatte man einen sicheren Einblick in die sonstige Anordnung der Kohlenstoffatome des Kampfermoleküls. Allgemein erkannte man jedoch an, daß man es in der Kampfersäure mit einer zweibasischen Säure zu tun habe.

Zu Beginn der nächsten Periode, 1872—1887, glaubte man noch mehr Gewicht auf den Übergang des Kampfers in Cymol legen zu müssen; die Reaktionen, welche in der Benzolreihe angewandt wurden, auch wenn sie mit den stärksten Reagentien ausgeführt wurden, hatten im allgemeinen einen Einblick in die Konstitution des Ausgangsmaterials gestattet; man nahm daher auch keinen Anstand, dasselbe für Bestandteile ätherischer Öle anzunehmen. Die größten Fehlschlüsse wurden gemacht; denn so einfach wie in der Benzolreihe liegen die Verhältnisse bei den Bestandteilen der ätherischen Öle nicht. So kam es denn auch, daß KEKULÉ mit seiner Kampferformel, die er im Jahre 1873 (B. **6**, 931) aufstellte, nicht das Richtige traf; er sprach den Kampfer als Ringketon an und formulierte den Übergang in Kampfersäure folgendermaßen:



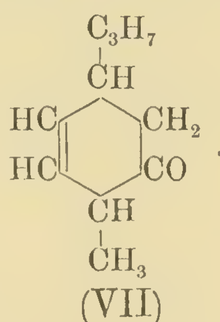
Die Formel trägt sehr vielen Reaktionen Rechnung, jedoch übersah man die einfachsten Reaktionen, die mit dieser Formel im Widerspruch standen, so die relative Beständigkeit der Kampfersäure gegen Salpetersäure, Kaliumpermanganat usw.; lange hat es gedauert, bis man mit derartigen Formeln brach, auch für das Tanaceton (vgl. dieses) wurde anfangs eine derartige Formel angenommen.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Formel KEKULÉs zeigt die Formel BLANSHARDS (Chem. N. **31**, 111), die dieser Forscher im Jahre 1875 aufstellte:

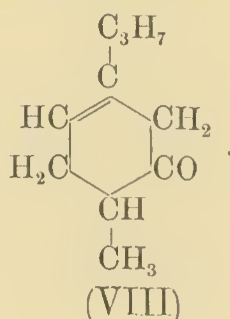


diese Formel sieht für den Kampfer eine Enolform vor; außerdem befinden sich in ihr die Methyl- und Isopropylgruppe in Orthostellung. — Betont sei an dieser Stelle, daß man in der damaligen Zeit die Propylpruppe im Cymol (vgl. dieses) als n-Propyl ansah.

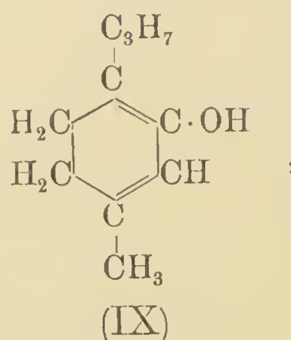
Vollkommen schließt sich BRUYLANTS im Jahre 1878 mit seiner Formel (B. **11**, 451) an KEKULÉ an, nur daß er die Lage der doppelten Bindung ändert:



— Das gleiche gilt von der Auffassung HALLERS im Jahre 1879 (Diss. Nancy, 1879; ebenso „Le Camphre et ses dérivés, Revue scient. 1888“):

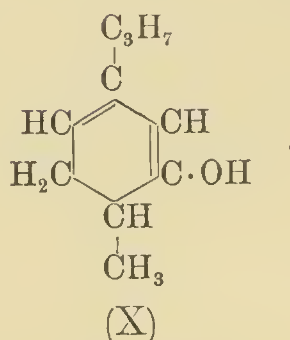


Ballo (B. **12** [1879], 1597; A. **197**, 338) zieht wiederum eine Enolformel in Betracht:



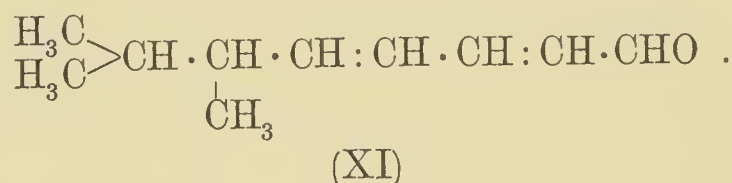
(IX)

ebenso Schiff im Jahre 1880 (G. **10** [1880], 332):



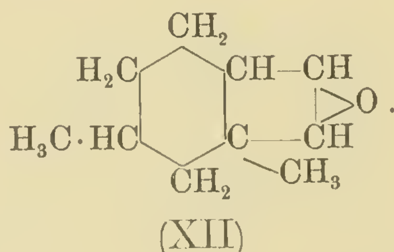
(X)

Daß man auch sonst die Ketonnatur noch nicht allgemein annahm, sondern auch zur Aldehyd-Auffassung zurückkehrte, zeigt die Anschauung Flawitzkys aus dem Jahre 1878 (B. **11**, 1847):



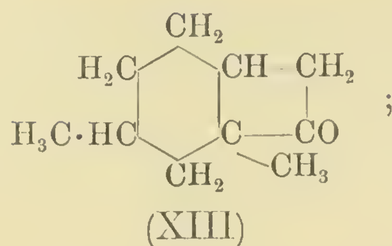
(XI)

Die Formel zeigt gewisse Ähnlichkeit mit der heute für das Citral angenommenen; Fl. faßte auch die Terpene als aliphatische Verbindungen auf. — Auch die Auffassung des Kampfers als Oxyd kehrt noch einmal wieder, und zwar stellte Armstrong im Jahre 1878 (B. **11**, 1698) folgende Formel auf:



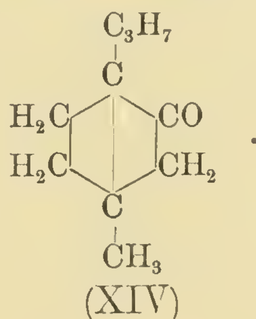
(XII)

Wichtig war, daß Armstrong wiederum eine bicyklische Struktur des Kampfers annahm, wie bereits Kachler. — Nachdem jedoch Naegeli im Jahre 1883 aus Kampfer und Hydroxylamin ein Oxim erhalten hatte, glaubte man nicht mehr an der Auffassung des Kampfers als Oxyd festhalten zu dürfen; und so änderte auch Armstrong seine Ansicht und stellte mit Miller (B. **16** [1883], 2260) folgende Formel auf:



(XIII)

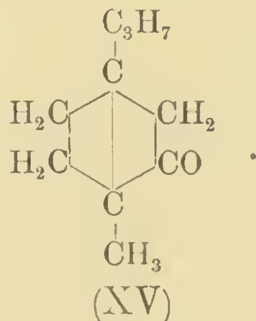
wir sehen also auch hier wiederum ein bicyklisches Molekül, ferner ein Ringketon. — Man erkennt, daß anfangs der achtziger Jahre die Ketonnatur des Kampfers von den meisten Chemikern angenommen wurde, jedoch war man sich noch nicht ganz einig über die ungesättigte oder die gesättigte bicyklische Natur des Kampfers, wenn auch die gesättigte Natur der Kampfersäure viele veranlaßte, den Kampfer ebenfalls als gesättigt anzusehen. Diesen Zweifeln machte Kanonnikow (Ж. **15** [1883], 469; B. **16** [1883], Ref. 3051; J. pr. II, **32** [1885], 511) ein Ende, indem er aus der Molekularrefraktion des Kampfers folgerte, daß dieser Verbindung nur eine gesättigte Struktur zukommen könne; er stellte folgende Formel auf:



(XIV)

Mit dieser Erkenntnis der gesättigten Natur des Kampfers fielen alle Formeln, nach denen er ungesättigter Natur sein sollte, weg, auch jene Kekulés, so daß nur wenige Möglichkeiten übrigblieben.

Bredt (A. **226** [1885], 261) modifizierte die Kanonnikowsche Formel, indem er die CO-Gruppe richtiger neben die Methylgruppe setzte; hierdurch war der Übergang des Kampfers in Carvacrol besser erklärt. B. war auf Grund der Auffassung der Kampforonsäure als symmetrische Isopropyltricarballylsäure zu seiner Ansicht gelangt; er faßte den Kampfer auf als:

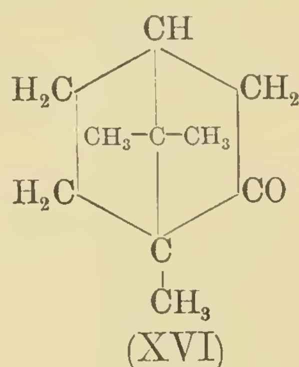


(XV)

Im Jahre 1887 konnte man also die Resultate über die Aufklärung der Konstitution des Kampfers dahin zusammenfassen, daß der Kampfer ein bicyklisches Keton sein mußte, und zwar mit der Ketogruppe im Ringe. Daß mit der Bredtschen Formel noch nicht das Richtige getroffen war, beweisen besonders die berechtigten Einwürfe der englischen Fachgenossen,

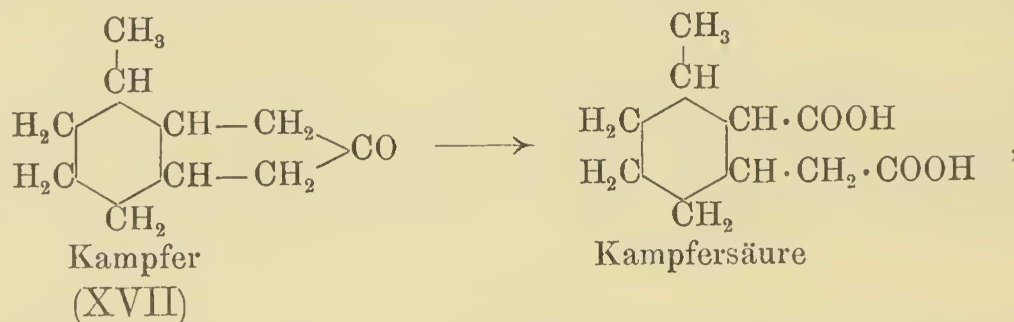
welche aus physikalischen Gründen die Kampfersäure nicht als Bernsteinsäure angesehen wissen wollten.

In dem letzten Abschnitt, 1887 bis zur Gegenwart, wird zunächst die Auffassung des Kampfers als bicyklisches Keton durch neues Beweismaterial befestigt; besonders bringt Brühl neue Beweise dafür bei, daß der Kampfer, das Borneol und die Kampfersäure gesättigter Natur sind. Koenigs und Bredt machen die Beobachtung, daß bei der Oxydation des Kampfers und seiner Derivate Verbindungen auftreten, die den Schluß nahe legen, daß zwei Methylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, das seinerseits ebenfalls an zwei Kohlenstoffatome gekettet ist. Bredt glaubt hieraus den Schluß ziehen zu müssen, daß auch in der Kampferformel die Gruppierung C—C—C (mittleres C mit H_3C und CH_3) vorhanden ist; er ändert (B. **26** [1893], 3047; A. **292** [1896], 55) dementsprechend seine Formel in folgende um:



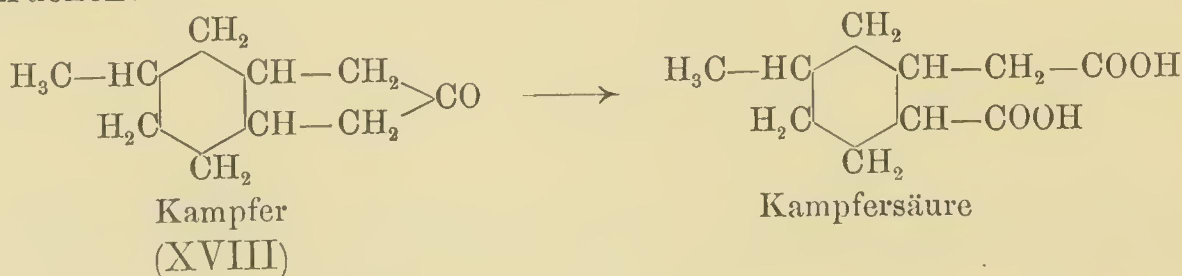
(XVI)

Marsh (Chem. N. **60**, 307; C. **1890**, I, 219), sowie Marsh und Gardner (Soc. **69** [1896], 87) legten ihren Spekulationen die Kampfersäure zu grunde und faßten diese als 1-Methyl-3-essig-2-carbonsäure des Hexamethylens auf, indem Gardner für folgende Auffassung eintrat:



(XVII)

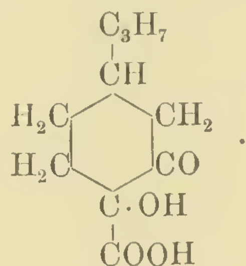
während Marsh und Gardner (a. a. O.) ihre Ansicht in folgender Formel ausdrücken:



(XVIII)

Diese Formeln zeigen Ähnlichkeit in der Auffassung mit jener Armstrongs und betonen mit Recht, daß die Kampfersäure keine Bernsteinsäure sein kann.

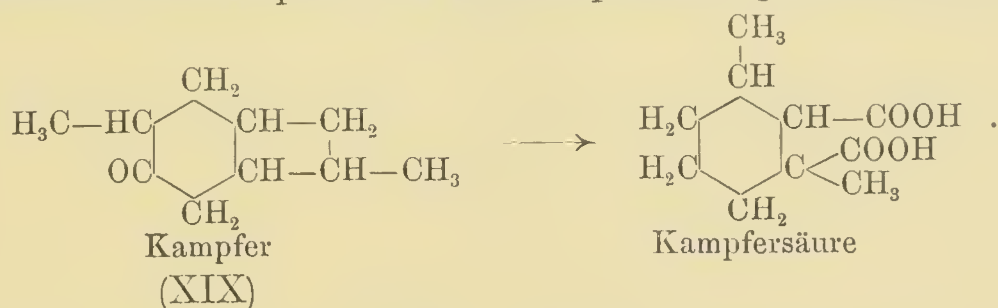
Friedel (C. r. **113** [1891], 826) glaubt nochmals zur Kekuléschen Ansicht zurückkehren zu müssen und faßt den Kampfer als ungesättigtes Keton auf, indem er folgende Formel für die Kampfersäure in Betracht zieht:



Vgl. unten S. 524 Formel XXXIV, die man zugrunde legen könnte.

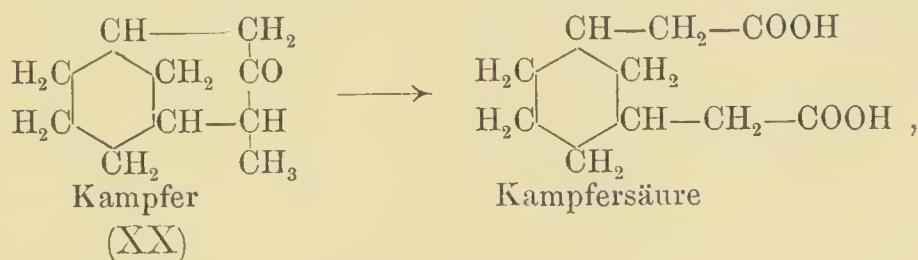
Wir erkennen hieraus, wie lange es dauerte, bis selbst die Kampfersäure ganz allgemein als Dicarbonsäure aufgefaßt wurde.

Collie (B. **25** [1892], 1114) glaubt, daß nur folgende Auffassungen den Reaktionen des Kampfers und der Kampfersäure gerecht werden können:

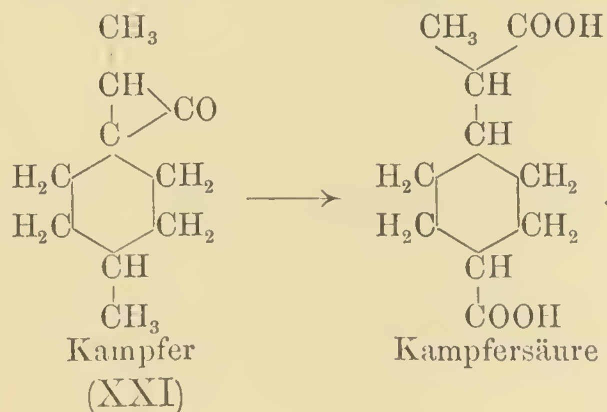


Über die eigentümliche Umlagerung, die bei dieser Reaktion stattfinden soll, vgl. Originalarbeit.

Von italienischen Forschern sind es Oddo (G. **21**, II, 505, 560; B. **25**, Ref. 328) und Errera (Lezzioni s. Polarimetria, S. 131; Bischoff und Walden, „Handb. der Stereochemie", S. 371), welche ebenfalls eine bicyklische Ringketonnatur des Kampfers annehmen, und zwar formuliert Oddo den Übergang von Kampfer in Kampfersäure folgendermaßen:

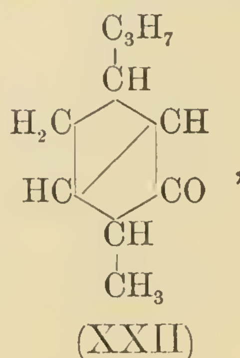


während Errera folgende Formeln annimmt:



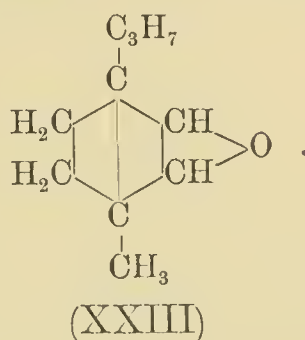
Oddo (B. **37** [1904], 511) ist zweifellos einer der ersten gewesen, der eine Ketoformel für Kampfer aufgestellt hat, in welcher die C_3H_7-Gruppe nicht fertig gebildet, angenommen wird.

Unter den französischen Forschern beschäftigten sich Bouveault (Bl. III, **7**, 528), Cazeneuve (Bl. III, **9**, 45) und Étard (C. r. **116**, 436, 1137) mit der Konstitution des Kampfers. Die ersteren beiden Forscher nehmen zunächst die alte Kanonnikow-Bredtsche Auffassung des Kampfers wiederum an, verlegen jedoch die Brückenbindung und kommen zu folgender Formel:



(XXII)

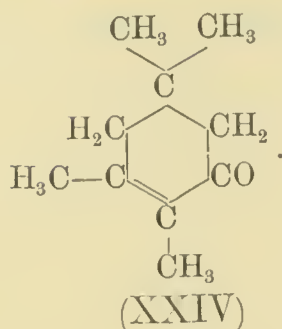
während Étard wiederum zur Oxydformel zurückkehren zu müssen glaubt und folgende Anordnung vorzieht:



(XXIII)

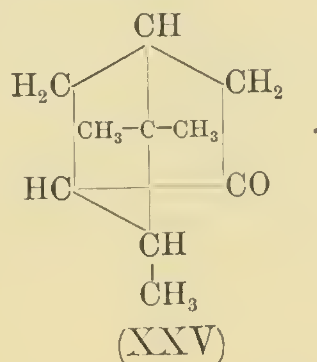
Bei der Annahme der neuen Bredtschen Formel dürfen wir nicht vergessen, daß die Kampforonsäure hauptsächlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kampfer entsteht, daß ferner die Trimethylbernsteinsäure durch trocknes Erhitzen der Kampforonsäure gebildet wird; dies alles sind Reaktionen, bei denen sehr leicht Umlagerungen eintreten können. Nichtsdestoweniger erklärt die Bredtsche Formel die meisten Reaktionen und Reaktionsprodukte des Kampfers, wie wir später sehen werden; die Bredtsche Formel kann nur dann richtig sein, wenn einmal bei der Bildung der Kampforonsäure aus dem Kampfer keine Umlagerung statthat, ebenso bei der Bildung der Trimethylbernsteinsäure aus der Kampforonsäure. Da wir uns nun nicht verhehlen dürfen, daß zu diesen berechtigten Zweifeln hinzukommt, daß Reaktionen und Umlagerungen genug übrigbleiben, welche sich nur gezwungen aus der Bredtschen Formel erklären lassen, so nimmt es nicht wunder, daß die Bredtsche Formel nicht alsbald allgemeine Anerkennung fand, bevor nicht bewiesen wurde, daß erwähnte Umlagerungen nicht statthaben. Aus diesem Grunde ist es zu erklären, daß alsbald neue Kampferformeln aufgestellt wurden.

Gillet (B. **27**, Ref. 340) kommt auf Grund der Ähnlichkeit des Kampfers mit dem Phoron zu der Ansicht, daß dem ersteren folgende Konstitution zukomme:



(XXIV)

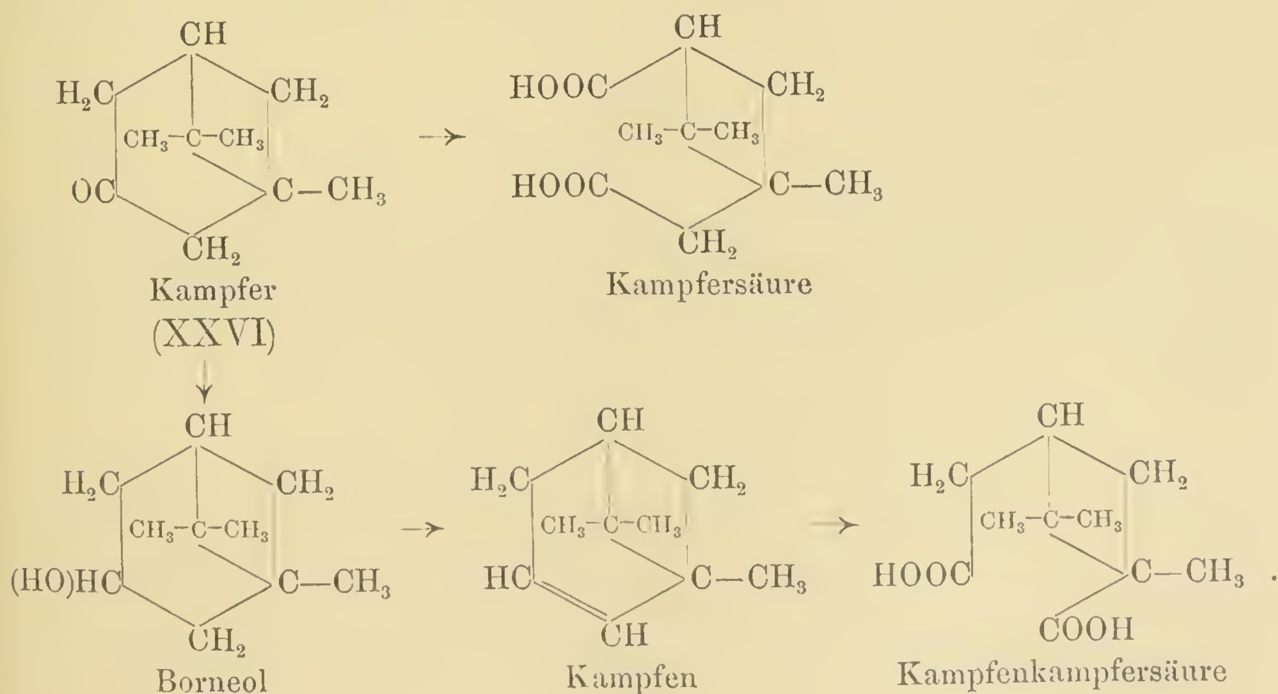
Weiterhin war es besonders TIEMANN (B. 28 [1895], 1079), der sich mit der Kampferformel beschäftigte und einige schwache Punkte der BREDTschen Formel besser zu erklären glaubte, wenn man der Kampferformel folgenden Ausdruck zuerteilte:



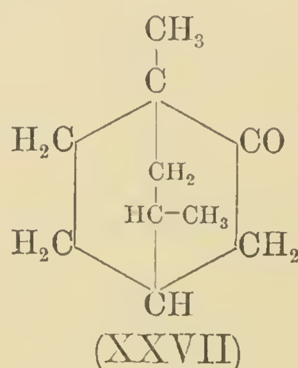
(XXV)

Namentlich war es der Übergang des Kampferoxims in das Kampfolennitril, welcher TIEMANN veranlaßte, anzunehmen, daß neben der Ketogruppe zwei Kohlenstoffatome stehen müßten, die beide Wasserstoffatome trügen; ferner waren es die Übergänge des Kampfers in Kampforonsäure und der Kampfolensäure in Isokampforonsäure, welche TIEMANN gegen die BREDTsche Formel anführte (vgl. unten).

Aber auch von anderer Seite wurden Einwürfe gegen die letzte BREDTsche Formel vorgebracht. WAGNER (Ж. 28 [1896], 82) hatte durch Oxydation des Kampfens Kampfenkampfersäure erhalten und glaubte nunmehr für den Kampfer folgende Formel annehmen zu müssen:

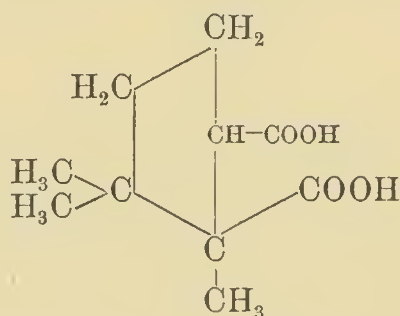


Bouveault (Bl. III, **7** [1892], 531) hatte zuerst für den Kampfer folgende Formel in Betracht gezogen:

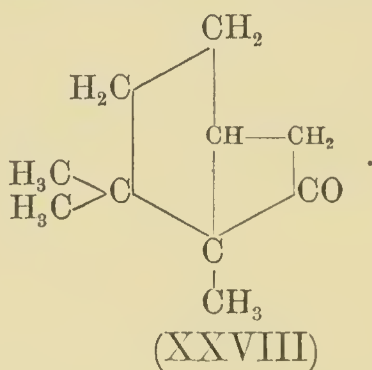


(XXVII)

B. war demnach wiederum der erste, welcher im Kampfer einen Sechsring und keine fertig gebildete Isopropylgruppe annahm, wodurch er wesentlich von der älteren Kanonnikow-Bredtschen Formel abwich. — Späterhin wurden von Perkin jun. und von Perkin und Bouveault besonders für die Kampfersäure neue Gruppierungen angenommen (Proc. **1896**, 191; Soc. **73** [1898], 796; Bl. III, **17** [1897], 990; Chem. Ztg. **1897**, 761). Die Perkin-Bouveaultsche Kampfersäureformel hat folgendes Aussehen:

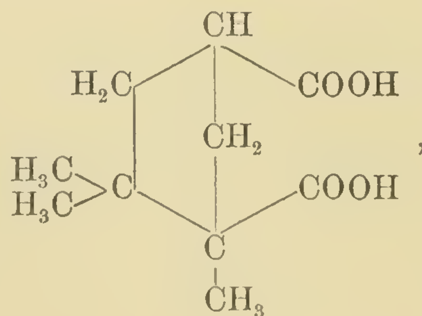


woraus sich folgende Kampferformel ableitet:

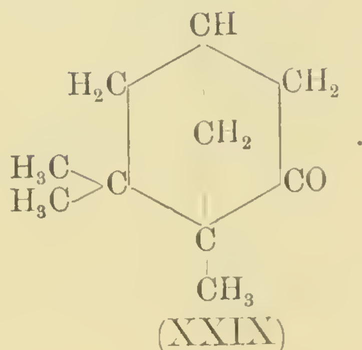


(XXVIII)

Perkin, der besonders die Spaltungsprodukte der Sulfokampfylsäure nach Koenigs und Hoerlin (B. **26**, 813) bei seinen Spekulationen in Betracht zog, glaubte für die Kampfersäure folgende Anordnung vorschlagen zu müssen:



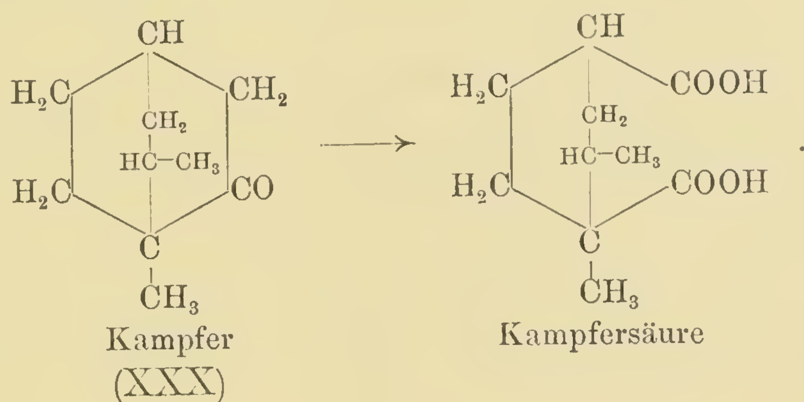
woraus für den Kampfer zu folgern ist:



(XXIX)

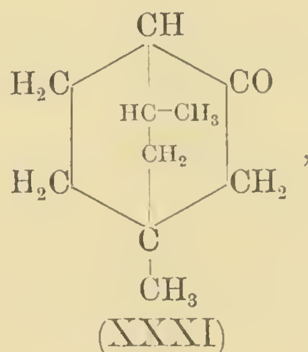
Außerdem wurde von diesen Forschern die Konstitution der Isolauronolsäure herangezogen. Aber alle diese Derivate eignen sich nicht besonders zur Aufklärung der Konstitution des Kampfers, weil sie mit Reagentien erhalten werden, die weitgehende Umlagerungen bewirken.

Nachdem Bouveault seine zuerst aufgestellte Formel XXVII im Jahre 1894 (Bl. III, **11**, 144) umgeändert hatte, formuliert er den Übergang des Kampfers in die Kampfersäure folgendermaßen:



(XXX)

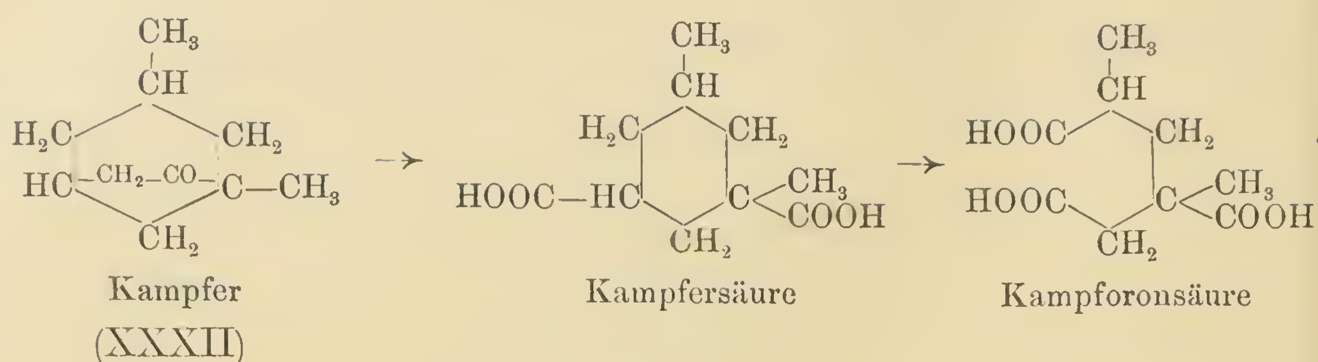
Cazeneuve (Bl. III, **17** [1897], 202) glaubte daraus, daß er durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Monochlorkampfer und darauffolgende Nitrierung des Reaktionsproduktes ein Dinitro-o-kresol gewonnen hatte, nur folgende Formel des Kampfers annehmen zu dürfen:



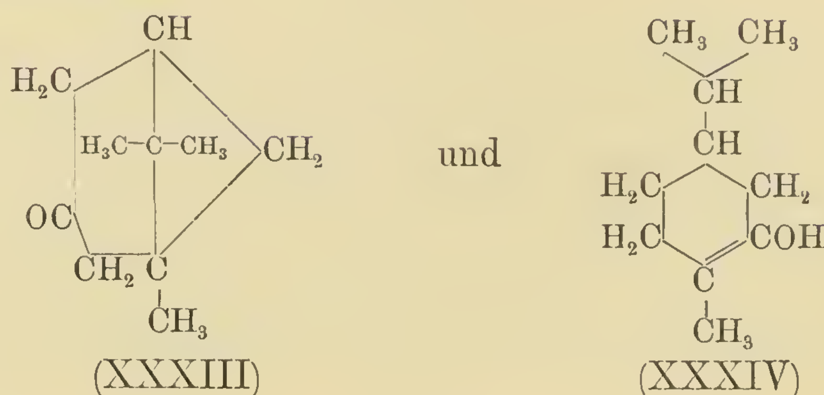
(XXXI)

eine Formel, die sich demnach eng an die beiden Bouveaultschen Formeln XXVII und XXX anschließt.

Schryver (Soc. **73** [1898], 68) faßt die Kampfersäure als ein Derivat des m-Dimethylhexamethylens auf, so daß er für den Kampfer und gleichzeitig auch für die Kampforonsäure zu folgender Formulierung kommt:



Auch eine Formel



sind für den Kampfer in Betracht gezogen worden. Über XXXIII vgl. BEILSTEIN III [1897], 485); über XXXIV vgl. oben FRIEDEL, S. 519.

Aus den mitgeteilten Anschauungen über die Konstitution des Kampfers ergibt sich, daß wohl bei keinem Molekül die Ansichten über die Lagerung der Atome in ihm so gewechselt haben wie beim Kampfer. Es ist ohne weiteres klar, daß die richtige Kampferformel alle Reaktionen, ob dieselben glatt verlaufen oder ob bei ihnen Umlagerungen stattfinden, erklären muß. Wir können demnach auch auf induktivem Wege zu der richtigen Kampferformel kommen, wenn wir aus den einzelnen Reaktionen bzw. Reaktionsprodukten die Folgerungen auf die Konstitution des Ausgangsmoleküls ziehen, d. h. wir müssen den Verlauf einer Reaktion verfolgen können. Welche Schlüsse nun ergeben sich für die Konstitution des Kampfers aus seinem physikalischen und chemischen Verhalten?

1. Das Kampfermolekül ist gesättigt, wie sich zweifellos aus der Molekularrefraktion ergibt; hiermit steht sein ganzes chemisches Verhalten im Einklang.

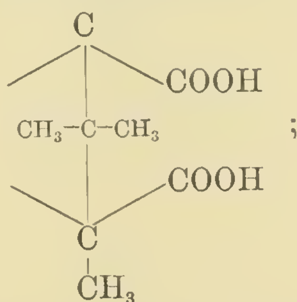
2. Der Kampfer ist ein Keton, da er mit Hydroxylamin und Semicarbazid unter Bildung eines Oxims bzw. Semicarbazons reagiert; Oxydnatur ist demnach ausgeschlossen, aber auch die Aldehydnatur, da der Kampfer durch Oxydation nicht in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ übergeführt werden kann, welche gesättigt ist und den einen Ring des Kampfers noch aufweist. Außerdem bleiben beim Kampfer alle Aldehydreaktionen aus (vgl. Vorkommen, Isolierung usw.), und schließlich trägt das Borneol den Charakter eines sekundären Alkohols.

3. Aus Punkt 1 und 2 folgt, daß der Kampfer ein bicyklisches gesättigtes Keton ist; die Ketogruppe muß im Ringe stehen, da bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine zweibasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen,

die Kampfersäure, entsteht; schon hieraus folgt als neues Postulat, daß neben der Ketogruppe eine CH_2-Gruppe stehen muß. Bestätigt wird diese Forderung dadurch, daß der Kampfer imstande ist, eine Oxymethylen-, eine Benzyliden- usw. -verbindung zu bilden.

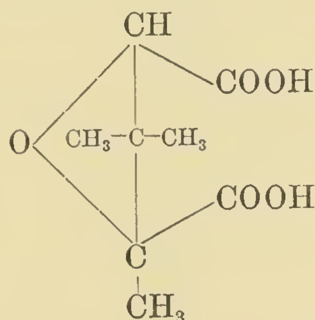
4. Der Kampfer muß mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, da er optisch aktiv ist.

5. Die Kampfersäure muß dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome haben wie die α-Methyl-β-Dimethylglutarsäure



;

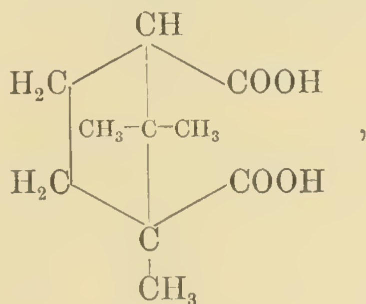
wir sahen, daß durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus dem Kampfer die Kampfersäure entsteht; durch Oxydation der Kampfersäure mit $KMnO_4$ gewinnt Balbiano quantitativ neben Oxalsäure eine Säure $C_8H_{12}O_5$, die „Balbianosche Säure", deren Konstitution zu



ermittelt wurde. Mahla und Tiemann (B. **28**, 2151) führen diese Säure in Trimethylbernsteinsäure über (vgl. oben Oxydationsprodukte der Kampfersäure). — Schon vorher hatte Bredt eine analoge Gruppierung von der Kampforonsäure aus nachgewiesen.

6. Die Kampfersäure ist eine Pentamethylendicarbonsäure, wie Stohmann (J. pr. II, **45**, 475) durch die Verbrennungswärme nachwies.

7. Der Kampfersäure muß folgende Konstitution zukommen:



,

wie aus Punkt 5 und 6 eindeutig folgt.

8. Die Ketogruppe muß im Kampfermolekül benachbart dem monomethylierten Kohlenstoffatom stehen, da bei der Behandlung mit Jod usw. sonst nicht Carvacrol entstehen könnte, ebenso nicht Carvenon; diese

Stellung der Ketogruppe geht auch aus der Bildung der α-Kampfolensäure aus dem Oxim hervor.

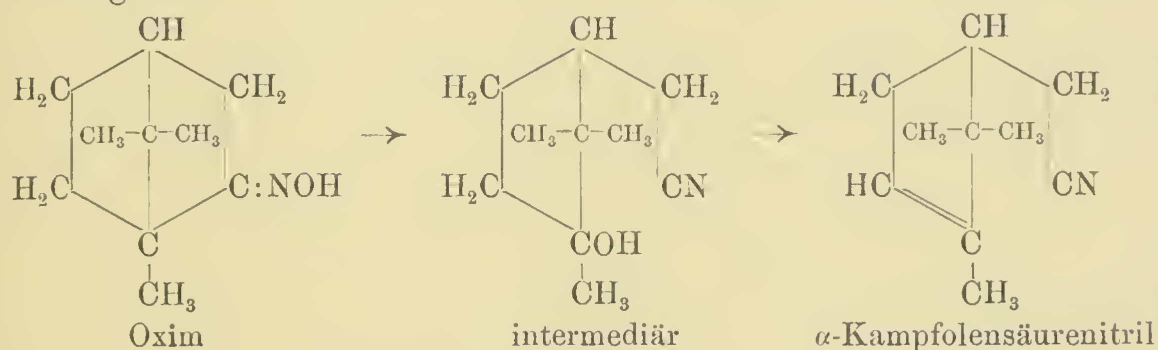
Die Punkte könnten noch um sehr viele vermehrt werden, aber sie mögen genügen, um zu zeigen, welche von den für den Kampfer aufgestellten Formeln diesen Anforderungen entsprechen.

Gegen die gesättigte Natur des Kampfers verstoßen die Formeln I, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI und XXIV; gegen Punkt 2, die Ketonnatur, Formeln II, XII und XXIII. Gegen Forderung 7, daß die Kampfersäure eine dimethylierte Pentamethylendicarbonsäure ist, verstoßen Formeln III, IV, XIII, XIV, XV, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII und XXXIV. Es bleibt demnach nur die von Bredt im Jahre 1893 aufgestellte Formel XVI übrig.

Es fragt sich zunächst, ob noch eine Formel denkbar ist, die sämtlichen eben aufgestellten Anforderungen ebenfalls genügt, oder nicht; diese Frage muß bis jetzt verneint werden, natürlich immer vorausgesetzt, daß die Prämissen richtig sind, d. h. daß unsere Schlüsse über die Konstitution der einzelnen Verbindungen und bei dem Verlauf der einzelnen Reaktionen, bei denen diese Verbindungen entstehen, richtig ausgelegt sind. — Es muß ferner die Frage beantwortet werden, ob eine Reaktion bekannt ist, die mit der Bredtschen Formel XVI nicht in Einklang zu bringen ist. Zweifellos kennt man Derivate des Kampfers, welche sich nicht in einfacher Weise aus der Muttersubstanz ableiten lassen, bei denen also Umlagerungen angenommen werden müssen. Wenn wir nun für derartige Umlagerungen analoge Beispiele haben, so steht nichts im Wege, auch diese für die Kampferreihe anzunehmen; wenn auch zugestanden werden muß, daß diese Umlagerungen nicht dazu geeignet sind, Rückschlüsse auf die Konstitution des Ausgangsmaterials zu ziehen, so genügt es doch, nachzuweisen, daß die Existenz derartiger Derivate, kurzum der ganze Reaktionsverlauf nicht direkt im Widerspruch mit der für das Ausgangsmaterial angenommenen Formel steht. Derartige anormale Reaktionen sind nun aber in der Kampferreihe sehr zahlreich, und gerade sie sind es gewesen, die die Sachlage bei der Aufstellung der Kampferformel so verdunkelt haben. Am meisten dürfte zu diesen anormal erscheinenden Reaktionen das bicyklische Pentoceansystem im Kampfermolekül selbst, sowie der monocyklische Fünfring in den Kampfersäureabkömmlingen usw. beigetragen haben.

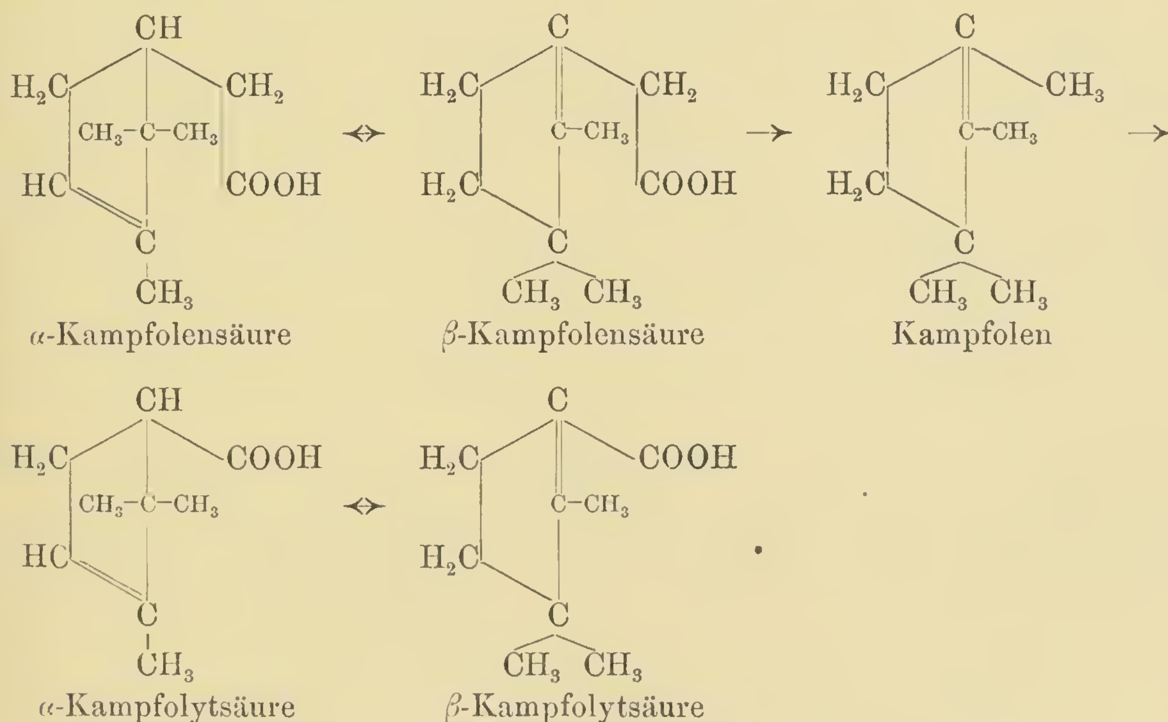
1. Übergang des Kampferoxims in das α-Kampfolensäurenitril. Als Ketonoxim sollte das Kampferoxim mit Säuren usw. Kampfer zurückbilden, oder aber es sollte die Beckmannsche Umlagerung stattfinden, indem das Hydroxyl der Isonitrosogruppe an das Kohlenstoffatom geht, welches die Isonitrosogruppe trägt. Jedoch tritt diese „Beckmannsche Umlagerung erster Ordnung“ (vgl. Werner und Piguet, B. **37**, 4295) beim Kampferoxim nicht ein, sondern es erfolgt die „Beckmannsche Umlagerung zweiter Art“, d. h. es geht das Hydroxyl der Isonitrosogruppe an dasjenige tertiäre Kohlenstoffatom, welches mit der ursprünglichen

Ketogruppe verbunden war und es tritt gleichzeitig Ringsprengung unter Nitrilbildung ein:

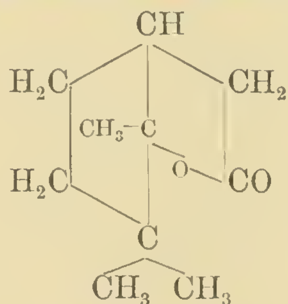


Man kann bei der BECKMANNschen Umlagerung auch intermediäre Dreiringbildung und -aufspaltung an anderer Stelle annehmen, wie ich schon früher betonte.

2. Der Übergang der *α*-Kampfolensäure, welche aus diesem Nitril entsteht, in die *β*-Kampfolensäure ist analog dem Übergang der *α*-Kampfolytsäure in die *β*-Kampfolytsäure (Isolauronolsäure); ev. gehört ferner hierher die Bildung des Kampfolens sowohl aus der *α*-Kampfolensäure, als auch aus der *β*-Kampfolensäure:



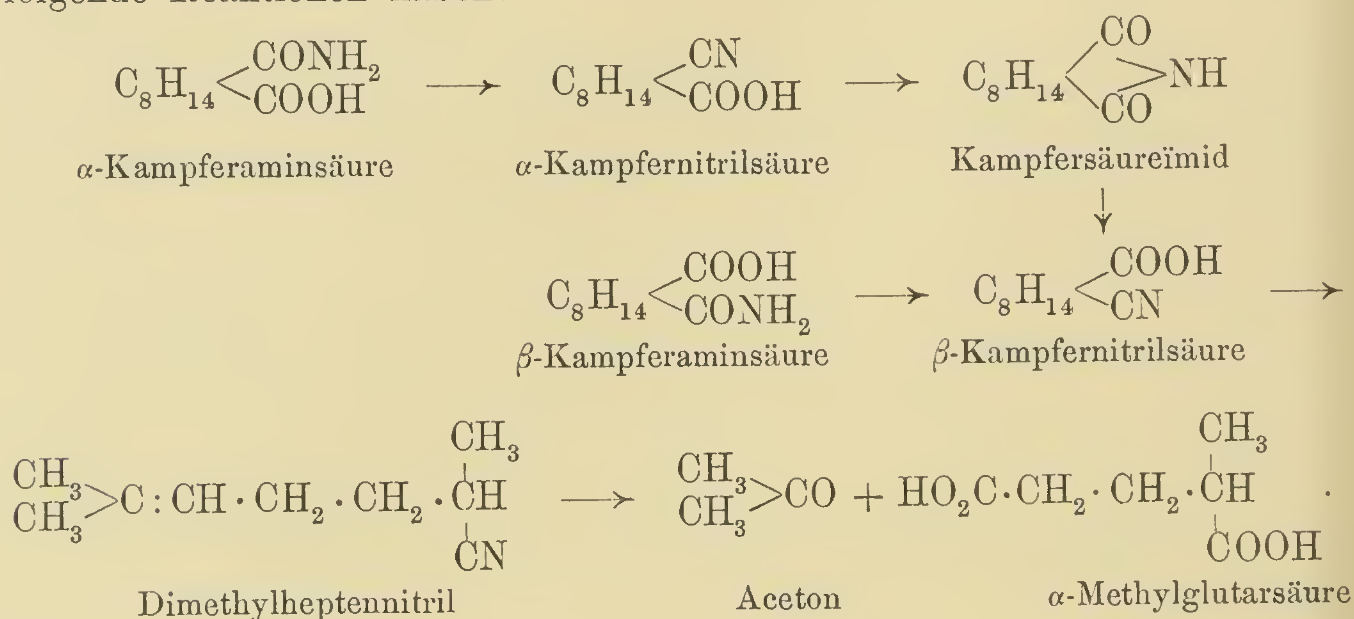
Den Übergang von der *α*- zur *β*-Gruppe und umgekehrt vermittelt bei den Kampfolensäuren das Kampfolenolakton:



Wir können nun annehmen (vgl. oben Kampfolen und kampfolytische Säuren), daß wir eine Pinakolinumlagerung haben, d. h., daß das Hydroxyl

mit einer Methylgruppe den Platz tauschen kann; auf diese Weise können wir uns diese anormal erscheinende Reaktion immerhin erklären.

3. Die trockne Destillation der Calciumsalze der α- und β-Nitrilsäure liefert nach TIEMANN, LEMME und KERSCHBAUM (B. **33** [1900], 2953) dasselbe aliphatische Nitril, das 2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1, welches zur zugehörigen Säure verseift und durch $KMnO_4$ zu Aceton und α-Methylglutarsäure oxydiert wird. Wir müssen demnach bei dem Übergang von der α-Säure aus einen Platzwechsel der Nitril- bzw. einer Methylgruppe annehmen. Auch hier weist BREDT (A. **328** [1903], 338) nach, daß wir diese Reaktion dadurch erklären können, daß die α-Kampfernitrilsäure intermediär in das Kampfersäureimid übergeht, wie er durch den Versuch nachgewiesen hat. Das Kampfersäureimid lagert sich bei der Destillation über Kalk in das Dimethylheptennitril um, so daß wir folgende Reaktionen haben:



4. Der Übergang des Kampfers in m-Cymol, sowie die Bildung des Tetra- und Hexahydro-m-xylols durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kampfersäure sind ebenfalls keine einfachen Reaktionen (vgl. oben diese Umwandlungen), sondern sind auf Umlagerungen zurückzuführen, wie ausführlich auseinandergesetzt wurde.

Wir erkennen demnach, daß alle diese Reaktionen, so kompliziert sie erscheinen, dennoch nicht in direktem Widerspruch mit der BREDTschen Kampfer- bzw. Kampfersäureformel stehen, sondern auf Umlagerungen beruhen, wie sie sich nach den Regeln der allgemeinen org. Chemie auch in anderen Beispielen finden. —

Der Umstand, daß der Kampfer ein einheitliches Ausgangsmaterial ist, ebenso die Kampfersäure, sowie ferner, daß diese Ausgangsmaterialien in jeder beliebigen Menge billig zu Gebote standen, hat es bewirkt, daß obige Reaktionen so eingehend studiert wurden; jedoch darf nicht unterlassen werden, zu bemerken, daß das Studium anderer Moleküle, die zur hydriert-cyklischen Reihe gehören, viel zur Klärung der Sachlage beigetragen hat. Diese andern Moleküle, in denen wir ebenfalls Fünfringe, wie im Fenchon, oder Vierringe, wie im Pinen, oder Dreiringe, wie

im Tanaceton usw., vor uns haben, sind chemisch ebenso wichtig in bezug auf ihre Umsetzungen, ja z. T. noch verwickelter, also für die chemischen Reaktionen noch wichtiger. Aber teilweise stehen diese Verbindungen in nicht so großer Menge zur Verfügung und sind nicht in so gut kristallisiertem Zustande zu erhalten wie der Kampfer und die Kampfersäure, so daß man erst auf Umwegen kristallisierte Derivate darstellen mußte, um sicher zu sein, reines Material zu haben.

Hinzugefügt muß werden, daß die Formel Bredts durch die Totalsynthese des Kampfers bestätigt wurde; es darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß bei Ausführung der Totalsynthese des Kampfers auch vielfach saure Reagentien zur Anwendung kommen, daß also Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind; es scheinen jedoch die einzelnen Reaktionen ohne Umlagerung zu verlaufen, so daß auch die Synthese für die Formel Bredts spricht. — Aufgabe der Zukunft ist es, die bisher in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärten Kampferderivate vollkommen zu erforschen und festzustellen, wie der Verlauf der einzelnen Reaktionen sich gestaltet; namentlich ist festzustellen, wie sich die relativen Entfernungen der einzelnen Kohlenstoffatome im Kampfermolekül verhalten, d. h. wie die Ebenen der verschiedenen Ringsysteme zueinander liegen, um auf diese Weise die einzelnen Reaktionen besser übersehen zu können. Die Lagerung der Atome im Kampfermolekül, der einzelnen Ringe zueinander, bewirkt es, daß Reaktionen zwischen Atomen verschiedener Ringsysteme sichtlich leichter vor sich gehen können, als mit solchen, die denselben Ringen angehören; Ringöffnungen und Ringschlüsse können statthaben; ich erinnere an den Übergang des Kampfer- in den Kampfentypus und umgekehrt.

Geschichte des Kampfers. Den geschichtlichen Verlauf in der Erkenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften, des Vorkommens, der Darstellung usw. des Kampfers, haben wir bis zum Jahre 1872 ausführlich verfolgt (vgl. Vorkommen, Isolierung und Synthese d. K.). Ferner wurde das Wesentlichste von der geschichtlichen Entwickelung in der Konstitutionsaufklärung des Kampfers unter „Konstitution" mitgeteilt; hier sei folgendes nachgetragen.

Nachdem man sich bis Lavoisier, also ungefähr bis zum Jahre 1770, mit einzelnen Angaben rein äußerer Natur (so beobachtete Romin 1748 die rotierende Bewegung des Kampfers auf dem Wasser) über die Eigenschaften des Kampfers, in chemischer Hinsicht nur mit der Einwirkung von Säuren, Alkalien und Salzen in ganz primitiver Weise begnügt hatte, ohne ein Resultat zu erhalten, begann in der Zeit von 1770—1830 eine eingehendere Untersuchung des Kampfers. Lavoisier selbst führte eine Elementaranalyse des Kampfers aus, Kosegarten erhielt 1785 durch Oxydation die Kampfersäure. Biot entdeckte die optische Aktivität des Kampfers; auch Liebig versuchte Elementaranalysen des Kampfers auszuführen, aber auch ihm gelang es nicht, Klarheit in diese Frage zu bringen.

Erst in der nächsten Periode, 1830—1857, stellte Dumas 1833 die Bruttoformel fest. 1841 konnte Pelouze das Borneol durch Oxydation

in Kampfer überführen, ebenso Gerhardt und Cahours im Jahre 1840 bzw. 1842. Auch die Formel der Kampfersäure wurde definitiv zu $C_{10}H_{16}O_4$ festgestellt. Als weitere Derivate wurden das Kampferphoron und die Sulfokamphylsäure erhalten. Der l-Kampfer wurde 1848 von Chautard im ätherischen Öl von *Matricaria Parthenium* aufgefunden usw.

In dem Zeitabschnitt 1857—1872 entstand zunächst die irrige Ansicht, daß der Kampfer ein Aldehyd sei; am Schluß der Periode jedoch sah man den Kampfer eher als Oxyd oder Keton an. Die Kampfersäure wurde von den meisten Chemikern am Ende der Periode als zweibasische Säure aufgefaßt. In dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Wasserentziehung aus dem Kampfer entsteht, erkannte man ein p-Cymol. Es werden zwei Reduktionen des Kampfers zu Borneol in dieser Periode ausgeführt; einmal reduziert Berthelot mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr, alsdann Baubigny mit Natrium in absoluten Lösungsmitteln. In bezug auf die Konstitution brachte man den Kampfer in nähere Beziehung zum p-Cymol, also zu den Benzolderivaten.

Während man in dem Zeitabschnitt 1857—1872 über die Konstitution des Kampfers durchaus verschiedener Meinung war, gelang es 1872—1887 soweit Klarheit zu schaffen, daß der Kampfer am Ende der Periode, also im Jahre 1887, als ein Ringketon angesehen wurde; ferner hatte man mit Sicherheit erkannt, und zwar zweifellos in erster Linie auf Grund der Molekularrefraktion, daß im Kampfer ein gesättigtes bicyklisches System vorliegt; mit dieser Auffassung stimmten die chemischen Reaktionen überein. Über die Art des Ringsystems jedoch herrschte verschiedene Meinung; man kann jedoch wohl sagen, daß die Kanonnikow-Bredtsche Auffassung des Kampfers mit der Brückenbindung zwischen C_1 und C_4 den meisten Anklang fand. Entscheidend für die Ansicht, daß der Kampfer ein Keton sei, war einmal der Versuch Naegelis im Jahre 1883 mit Hydroxylamin, wobei ein Oxim entstand; wenn auch dieses Oxim vielfach nicht die Reaktionen eines Ketoxims zeigte, so wich es hinwiederum in seinem Verhalten auch von dem der Aldoxime ab, zumal da hinzukam, daß der Kampfer sonst durchaus nicht Aldehydeigenschaften zeigte. Alsbald erkannten Goldschmidt und Zürrer, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Kampferoxim ein Nitril, nämlich das der Kampfolensäure, gebildet wird, das aber nicht durch einfache Wasserabspaltung entstanden sein konnte. Die Derivate des Kampfers, so besonders auch jene der Kampfersäure, erfuhren in diesem Zeitabschnitt mannigfache Bearbeitung, jedoch die Unsicherheit in der Konstitution aller dieser Verbindungen erschwerte das Arbeiten außerordentlich.

Erst die letzte Periode 1887 bis zur Gegenwart brachte die Aufklärung der Konstitution des Kampfers und seiner Derivate. Bredt stellte 1893 seine neue Kampferformel auf Grund von Spaltungsprodukten, die er bei der trocknen Destillation der Kampforonsäure erhielt, auf. Aber zunächst konnte man sich nicht allgemein dazu entschließen, diese Formel anzuerkennen; ja, es fehlte in dieser letzten Periode auch nicht an Stimmen, die wiederum für die ungesättigte Natur des Kampfers, ja sogar für die

Oxydauffassung eintraten. Besonders waren es viele sog. „anormale“ Reaktionen in der Kampferreihe, die anfangs gegen die Bredtsche Formel zu sprechen schienen. So glaubten Tiemann, Perkin, Bouveault usw. neue Formeln für den Kampfer heranziehen zu müssen; aber so gut diese Formeln auch einzelne Reaktionen in der Kampferreihe erklärten, waren sie wiederum nicht imstande, z. T. sehr glatt verlaufende Reaktionen in ihrem Zusammenhang hervortreten zu lassen. Es gelang, die „anormalen“ Reaktionen in der Kampferreihe allmählich mit der Bredtschen Formel in Einklang zu bringen, so daß bis zur Gegenwart diese Formel allen Ansprüchen am besten Rechnung trägt. Gewaltig war ferner das Anschwellen der Literatur auch über die übrigen Kampferverbindungen. Die einfachen Substitutionsprodukte des Kampfers, welche meistenteils alle noch den Kampferring aufweisen, so die Halogen-, Nitro-, Amino-, Alkyl-, Acyl-, Oxymethylen- usw. -kampfer wurden eingehend studiert. In zahlreichen Abhandlungen führte Brühl von neuem aus, daß der Kampfer ein bicyklisches gesättigtes Molekül sei; die Umsetzungen der Kampfocarbonsäure usw. studierte er eingehend. Aschan setzte in mehreren wichtigen Abhandlungen über die Kampfersäure usw. stereochemische Fragen auseinander. Von weiteren Derivaten wurden besonders die aus dem Oxim hervorgehenden α- und β-Kampfolensäuren von Tiemann und französischen und englischen Forschern eingehend studiert und deren vielfach komplizierte Umsetzungen aufgeklärt. Die Parallelreihe der kampfolytischen Säuren (Walker, Henderson usw.) ist besonders Gegenstand der Untersuchungen englischer und französischer Forscher gewesen. Es gelang in der letzten Periode auch, das bis dahin unbekannte Kampferchinon aus dem Isonitrosokampfer zu gewinnen und seine zahlreichen Derivate zu studieren (Manasse). Das Kampferoxim lieferte ferner Pernitrosoverbindungen, an deren Aufklärung besonders italienische Forscher (Rimini, Angeli, Angelico, Angelucci usw.) beteiligt waren.

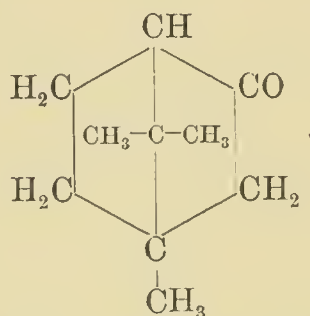
An Arbeiten über die weiteren Abbauprodukte des Kampfers, so über die Isolauronolsäure, Kampfocarbonsäure haben sich außer russischen Forschern (Zelinsky, Lepeschkin, Konowalow) besonders auch italienische Gelehrte (Balbiano, Säure $C_8H_{12}O_5$) beteiligt; aber auch amerikanischen Forschern gebührt das Verdienst, wesentlich an der Aufklärung einzelner Teile der Kampferderivate mitgewirkt zu haben (Noyes usw.). Wir sehen demnach, wie die verschiedensten Nationen an der Aufklärung eines Moleküls beteiligt sind, das den Forschergeist der Chemiker seit länger als 100 Jahren beschäftigt. Erst den gemeinschaftlichen Arbeiten aller ist es gelungen, Klarheit in dies komplizierte Gebiet zu bringen. Es würde zu weit führen, wenn der Anteil eines jeden Forschers an dieser Stelle auch nur annähernd angegeben werden würde; am besten erkennen wir aus den Arbeiten selbst, aus dem Zusammenhang, in welchem sie mit den einzelnen Derivaten des Kampfers stehen, von wie großer Wichtigkeit sie für die Erkenntnis in den Kampferfragen gewesen sind bzw. wie weit die einzelnen Arbeiten von anderen Forschern für wichtige Schlüsse in der Kampferfrage herangezogen werden konnten. Die eigentümliche An-

ordnung der einzelnen Atome im Kampfermolekül bewirkt es, daß noch in Zukunft wichtige Fragen, wie bereits oben erwähnt, zu erledigen sind.

Auch für die praktische **Anwendung des Kampfers** haben alle diese wissenschaftlichen Fragen insofern Bedeutung, als wir durch sie z. T. in den Stand gesetzt sind, den Kampfer auf künstlichem Wege darzustellen. Die Anwendung des Kampfers ist eine mannigfaltige; die medizinische wurde bereits mehrfach erwähnt, auch Derivate des Kampfers, so der Monobromkampfer, werden vielfach in der Medizin gebraucht. Neben der medizinischen Anwendung ist es die desinfizierende Eigenschaft des Kampfers, sowie diejenige, andere unangenehme Gerüche zu unterdrücken, die vielfach zu seiner Verwendung führt; hauptsächlich aber dient der Kampfer zur Darstellung z. B. von Celluloidwaren und rauchlosem Pulver. Große Mengen werden auf diese Weise täglich in der Technik verbraucht, so daß diese sich in den letzten Jahren die größte Mühe gegeben hat, den Kampfer auf künstlichem Wege zu gewinnen, eine Frage, die im großen und ganzen auch technisch gelöst ist. Hauptausgangsmaterial ist, wie oben erwähnt, das Terpentinöl, aus welchem das Chlorhydrat gewonnen wird; letzteres wird in Kampfen, dieses in Isoborneol und Borneol umgewandelt; aus letzteren Alkoholen gewinnt man durch Oxydation Kampfer. Die Industrie hat demnach infolge des großen Verbrauches des Kampfers ein großes Interesse an der Synthese dieser Verbindung.

Siehe Tabelle des Kampfers S. 536 und 537.

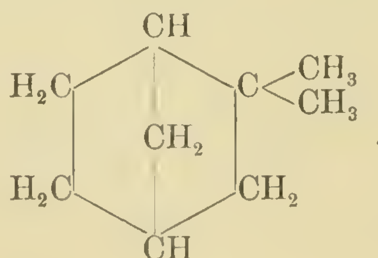
Vom Kampfan leitet sich nur noch ein einziges Keton ab, und zwar von folgender Konstitution:



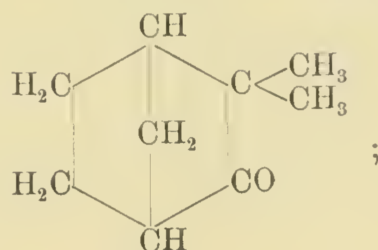
Dieses Keton ist bisher, so oft man es auch darzustellen versuchte, nicht erhalten worden; so z. B. ging Haller in letzter Zeit von dem isomeren β-Kampfolid aus, aber auch hierbei resultierte nicht der gewünschte Kampfer (Haller und Blanc, C. r. **141** [1905], 700).

Bicyklische Ketone anderer Pentoceantypen.

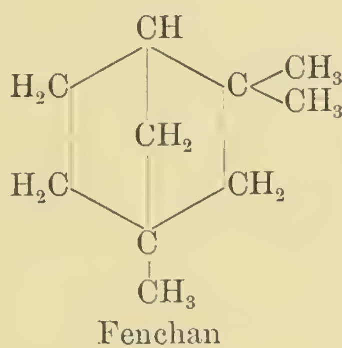
Diese Ketone leiten sich von einem Kohlenwasserstoff C_9H_{16} folgender Konstitution ab:



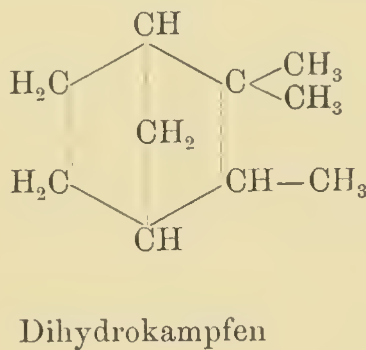
Ersetzen wir in diesem Kohlenwasserstoff zwei Wasserstoffatome durch eine Ketogruppe, so kann dies auf verschiedene Weise geschehen, von denen uns jedoch zunächst nur folgende interessiert:



d. i. das Kampfenilon (vgl. dieses), das durch Oxydation des Kampfens entsteht. Substituieren wir in obigem Kohlenwasserstoff C_9H_{16} das an C_1 gebundene tertiäre Wasserstoffatom durch Methyl, so kommen wir zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der verschieden ist vom Isokampfan (Dihydrokampfen); diesen Kohlenwasserstoff bezeichnen wir als Fenchan:



Fenchan

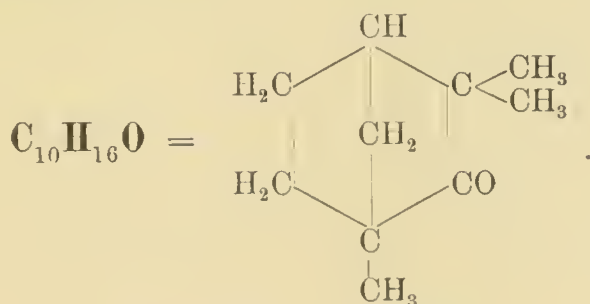


Dihydrokampfen

Bicyklische Ketone des Fenchantypus.

Von dem oben erwähnten Fenchan leiten sich verschiedene Ketone ab, welche jedoch nicht alle bekannt sind; wichtig sind zunächst die beiden Ketone, in denen sich die Ketogruppe neben der Methylgruppe befindet. Von diesen soll hier erörtert werden das

291. Fenchon = Bicyklo-1, 2, 2-trimethyl-1, 3, 3-heptanon (2)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Sch. u. Co. (Sch. **1890**, I, 20) machen zuerst darauf aufmerksam, daß im Fenchelöl (*Foeniculum vulgare* Gärtn.) außer 50—60 % Anethol und geringen Mengen Säuren und Aldehyden, ferner außer d-Pinen und Dipenten sich in den bis 200°

siedenden Anteilen ein Bestandteil befindet, der für das Fenchelöl charakteristisch ist. — Es wurde ein intensiv bitter, kampferartig schmeckender Körper mit Sdp. 190—192° aufgefunden, welcher im Verein mit Pinen und Dipenten den dem Fenchel eigentümlichen Geruch hervorbringt. Die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers wurde alsdann von anderer Seite in Angriff genommen. —

Wallach u. Hartmann (A. **259** [1890], 324) berichten weiterhin über diesen Bestandteil; W. und H. nennen den charakteristischen Bestandteil, welcher zwischen 190 und 193° siedet, zunächst „Fenchol": $d_{23} = 0{,}943$. Das Fenchol gibt mit Brom ein loses Additionsprodukt, ferner ein Oxim vom Smp. 148—149°. Aus diesem Oxim wurde ein Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ dargestellt, das mit Eisessig-Bromwasserstoff eine Bromhydratverbindung $C_{10}H_{15}N \cdot HBr$ lieferte, ferner das Isofencholoxim vom Smp. 113—114° usw.

In der nächsten Abhandlung (A. **263** [1891], 129) ändert W. den Namen Fenchol in „Fenchon" um; es wird festgestellt, daß das Fenchon aus der Fraktion 190—195° durch Behandlung mit Salpetersäure in reinem Zustande gewonnen werden kann (vgl. auch A. **284**, 342). Für das reine Fenchon wird konstatiert: Smp. 5—6°, $d_{19} = 0{,}9465$, Sdp. 192—193°, $n_D = 1{,}46306$, M.R. = 44,23, während $C_{10}H_{16}O$ = 44,11 verlangt, $[\alpha]_D = + 71{,}97°$ (direkt aus Fenchelöl gewonnen), $+ 71{,}70°$ (aus Fenchylalkohol regeneriert). Auch Jod gibt ein loses Additionsprodukt. Konz. Salzsäure und Schwefelsäure lösen Fenchon auf, auf Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden Dimethylmalon-, Essig- und Oxalsäure erhalten. Das Fenchonoxim zeigt wechselnden Schmelzpunkt je nach dem Erhitzen. Ferner werden weitere Mitteilungen über das Nitril $C_{10}H_{15}N$ und eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$ aus dem Nitril gebracht. Eine isomere Base $C_{10}H_{17}NH_2$, das Fenchylamin, wurde aus dem Fenchon mittels Ammoniumformiat dargestellt. Auch wurden der Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}OH$, das Fenchylchlorid und das Fenchen gewonnen.

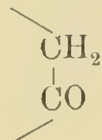
In einer folgenden Arbeit (B. **24** [1891], 1553) bringt W. weitere Mitteilungen über das Fenchon und seine Derivate.

W. (A. **269**, 326) vergleicht die Kampfer- und die Fenchonreihe, namentlich die Nitrile, bringt Mitteilungen über das α- und β-Isofenchonoxim und stellt fest, daß die Fencholensäure ungesättigt ist. Durch Reduktion der Fencholensäure wurde ein Kohlenwasserstoff gewonnen, dem die Bruttoformel C_9H_{18} bzw. $C_{10}H_{20}$ zukommt.

Über weitere Beziehungen des Fenchons zum Kampfer berichtet W. (A. **275** [1893], 157); es gelingt ihm aus dem Fenchon m-Cymol zu gewinnen, auch werden verschiedene Formeln für das Fenchon aufgestellt.

Binz (Ph. Ch. **12**, 723) bringt optische Mitteilungen.

Wallach (B. **28** [1895], 34) berichtet, daß das Fenchon keine Oxymethylenverbindung liefert, daß also eine Gruppierung



in ihm nicht vorhanden zu sein scheint. — A. **276**, 317 wird besonders das optische Verhalten der Derivate des Fenchons erörtert (vgl. oben Binz, Ph. Ch. **12** [1892], 723).

Tiemann (B. **28**, 1090) stellte für das Fenchon gelegentlich seiner Kampferuntersuchung eine neue Formel auf.

Inzwischen war es Wallach (A. **272** [1892], 102) gelungen, das l-Fenchon aus dem Thujaöl (*Thuja occidentalis* L.) zu gewinnen, indem er das gleichzeitig anwesende Tanaceton durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat entfernte. W. findet für das l-Fenchon: Smp. + 5°, Sdp. 192—194°, $d_{20} = 0{,}948$, $n_D = 1{,}46355$, $[\alpha]_D = -66{,}94°$. Durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol wird daraus ein d-Fenchylalkohol vom Smp. 40—41°, Sdp. 200°, $[\alpha]_D = +10{,}36°$ gewonnen, ferner ein l-Fenchonoxim vom Smp. 161°, das entgegengesetzt dem Oxim aus d-Fenchon dreht; auch wird über das d-Fenchylamin, sowie über inaktive Fenchonderivate berichtet.

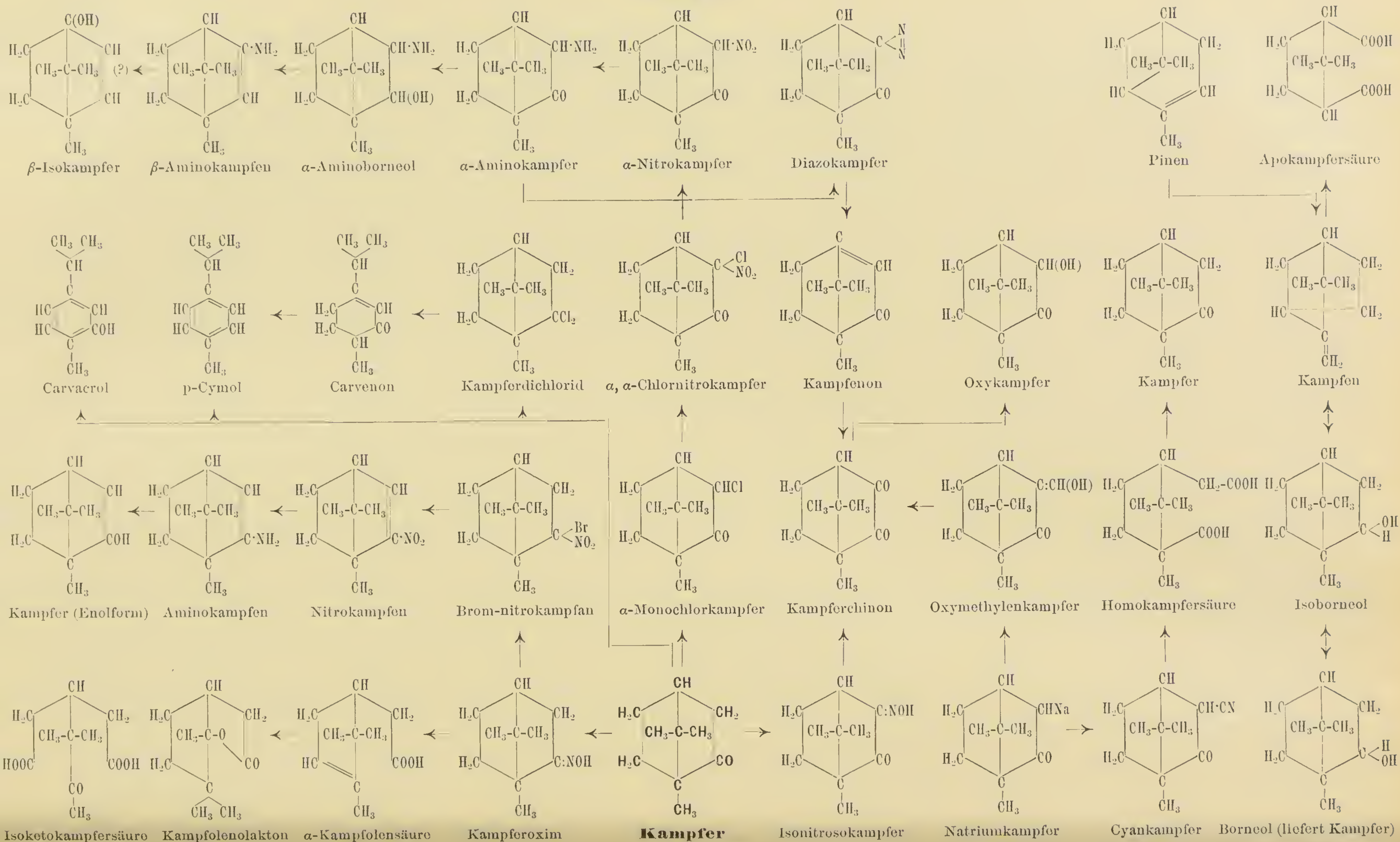
Bouchardat und Tardy (Bl. III, **13**, 765; C. r. **120** [1895], 1418, 1419; B. **29** [1896], Ref. 357; vgl. auch B. und Lafont, C. r. **113** [1891], 553; C. r. **118** [1894], 250) behandeln das Eucalypten, ein rechtsdrehendes Terpen aus *Eucalyptus Globulus*, mit Benzoesäure bei 150° und erhalten unter anderem Ester eines rechtsdrehenden Borneols, sowie eines Fenchols $C_{10}H_{18}O$; dieses Fenchol schmilzt bei 45°, siedet bei 198—200° und zeigt alle Eigenschaften des aus dem linksdrehenden Terebenthen gewonnenen „Isoborneols" (vgl. unten), nur dreht es $[\alpha]_D = 10°$ bis 10° 20′. Durch Oxydation entsteht aus ihm ein bei 0° fester Kampfer, welcher mit dem „Landolphschen Aniskampfer" oder „Wallachs Fenchon" identisch zu sein scheint.

Mahla und Tiemann (B. **29** [1896], 2818) lassen analog wie beim Kampferoxim salpetrige Säure auf Fenchonoxim einwirken; sie beobachten den Smp. des Fenchonoxims zu 163°; während das Fenchoniminnitrat bei 152° schmilzt. Das Fenchonnitrimin $C_{10}H_{16}O_2N_2$ schmilzt bei 58°, liefert aber bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge kein Kaliumsalz, wie das Kampfernitrimin, sondern geht alsbald in Fenchonimin über usw.

Angeli und Rimini (G. **26**, II, 229) teilen mit, daß die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$, die sie Pernitrosofenchon nennen, bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure denselben Isokampfer liefert wie Pernitrosokampfer. M. und T. (a. a. O., S. 2818) sind jedoch der Meinung, daß diese Angabe noch einer weiteren Bestätigung bedürfe.

Bouchardat und Lafont (C. r. **125** [1897], 113; **126**, 755; C. **1898**, I, 893) berichten „über die synthetischen Isoborneole und ihre Identität mit den Fenchylalkoholen" (Isoborneol ist in diesem Falle nicht zu verwechseln mit dem gewöhnlichen Isoborneol, sondern soll nur die Gleichheit der Bruttoformel mit dem Borneol ausdrücken). B. und L. erhalten „Isoborneol" oder d-Fenchylalkohol synthetisch aus l-Pinen; der Alkohol kristallisiert aus den zwischen 197 und 201° siedenden Fraktionen des verseiften Produktes. B. und L. finden für den d-Fenchylalkohol Smp. 42°, Sdp. 201°, $d_{40/0} = 0{,}935$, $[\alpha]_D = +10° 20'$; er wird durch Säure-

Kampfer.



β-Isokampfer
β-Aminokampfen
α-Aminoborneol
α-Aminokampfer
α-Nitrokampfer
Diazokampfer
Pinen
Apokampfersäure
Carvacrol
p-Cymol
Carvenon
Kampferdichlorid
α, α-Chlornitrokampfer
Kampfenon
Oxykampfer
Kampfer
Kampfen
Kampfer (Enolform)
Aminokampfen
Nitrokampfen
Brom-nitrokampfan
α-Monochlorkampfer
Kampferchinon
Oxymethylenkampfer
Homokampfersäure
Isoborneol
Isoketokampfersäure
Kampfolenolakton
α-Kampfolensäure
Kampferoxim
Kampfer
Isonitrosokampfer
Natriumkampfer
Cyankampfer
Borneol (liefert Kampfer)


Isokampforonsäure
β-Kampfolensäure
Kampferimin
α-Kampfolytsäure
Kampfersäure
Kampfolsäure
α-Dihydrokampfolensäure
Dihydrokampfersäure
durch Imid
π-Chlorkampfer
Anhydrid
Kampfolen
Kampfernitrimin
β-Kampfolytsäure
Isolauronolsäure
Kampfansäure
BALBIANO sche Säure
Kampferphoron
β-Kampferaminsäure
α-Kampferaminsäure
Isokampfer
γ-Kampfolytsäure
Kampfononsäure
α-Methylglutarsäure
Dimethylheptennitril
m-Cymol
Kampfolakton
Kampforonsäure
Trimethylbernsteinsäure
Lauronolsäure
Kampforansäure

anhydride in Ester verwandelt, mit PCl_5 entsteht aus ihm ein Chlorid vom $Sdp._3 = 105-110^0$, das beim Behandeln mit alkohol. Kalilauge oder Toluidin einen flüssigen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 159^0 liefert. Bei der Oxydation des d-Fenchylalkohols mit HNO_3 entsteht ein Gemenge von i-Fenchon und l-Fenchon, das dadurch getrennt wird, daß man die bei $3-7^0$ beständigen Kristalle abfiltriert; man erhält so reines l-Fenchon: Smp. $8{,}5^0$, Sdp. 193^0, $d_0 = 0{,}961-0{,}963$, $[\alpha]_D = -64^0$. Oxim des d-Fenchons hat: $[\alpha]_D = -52^0 20'$. Für das i-Fenchon wurde beobachtet: Sdp. 193^0, $d_0 = 0{,}961$; $[\alpha]_D = -0^0 34'$ bis $-0^0 42'$. B. und L. sind der Meinung, daß das synthetische Isoborneol aus einem Gemenge von d-Fenchylalkohol und wenig i-Fenchylalkohol besteht. Über die Entstehung des Fenchylalkohols ev. aus dem Pinen, und nicht etwa aus Fenchen vgl. weiter unten.

Wallach (A. **284** [1894], 324) weist weiterhin die Identität des Cymols aus Fenchon mit m-Cymol nach; alsdann erhitzt er den Fenchylalkohol mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr 15 Stunden lang auf $210-215^0$. Der entstehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Tetrahydrofenchen) siedet bei $160-165^0$ usw. Auch über eine Fenchocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ wird berichtet, ferner über das α- und β-Isofenchonoxim, von denen das erstere als Fencholensäureamid erkannt wurde, während das β-Isoxim mehr basischen Charakter hat. Das Fencholensäureamid wurde in einen Isofencholenalkohol $C_{10}H_{18}O$ übergeführt, der eine isomere Verbindung, das Fenchenol, ein Oxyd, liefert. Über die Angaben, betreffend die Konstitution, vgl. unten.

In der nächsten Abhandlung (A. **300** [1898], 294) berichtet Wallach über die Fenchocarbonsäure, die er in eine α- und β-Verbindung usw. überführen kann, ferner über die Fencholensäure, ihre Laktone, über die Fenchokamphorone usw.

Desgleichen werden in der folgenden Abhandlung (A. **302** [1898], 371) über das Fenchylchlorid, die verschiedenen Fenchylalkohole und vor allem über die verschiedenen Fenchene sowie ihre Oxydationsprodukte, die Oxyfenchensäuren und die Fenchokamphorone, Mitteilungen gemacht.

Gardner und Cockburn beschäftigen sich (Soc. **73**, 276, 708; Proc. 1897/98, Nr. **197**, 151; C. **1899**, I, 285) zunächst mit der Oxydation des Fenchons durch konz. HNO_3, wobei Isobuttersäure, Dimethylmalonsäure, Dimethyltricarballylsäure und Isokampforonsäure gewonnen werden, und zwar 30 % Dimethyltricarballylsäure, 4 % Dimethylmalonsäure und 1—1,5 % Isokampforonsäure, ferner ein Nitrofenchon. Das Chlorfenchen soll nach ihnen gesättigte und die Chlorfenchenhydrochlorate sollen isomere Verbindungen sein.

Cockburn (Proc. **15**, 106; C. **1899**, I, 1195) zeigt, daß das Fenchonoxim bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 zwei isomere Nitrile liefert; das β-Nitril gibt bei der Verseifung eine feste ungesättigte Säure vom Smp. $72-73^0$, das α-Nitril ist sehr beständig und geht erst bei andauernder Verseifung in eine flüssige Säure über. Wallachs Nitril ist nach seiner Ansicht wahrscheinlich ein Gemenge. Ausführlicher berichtet

Cockburn (Soc. **75**, 501; C. **1899**, II, 115) über die isomeren Fencholennitrile und -säuren.

Bertram und Helle (J. pr. II, **61** [1900], 293) bringen Mitteilungen über den Isofenchylalkohol, den sie aus dem Fenchen gewinnen. Ferner kommen B. und H. auf die Untersuchungen Bouchardats und Lafonts zurück, welche angeben, aus Terpentinöl Fenchylalkohol erhalten zu haben; B. und H. haben nunmehr auf Fenchen analoge Reaktionsmittel einwirken lassen, dabei aber weder Fenchyl-, noch Isofenchylalkohol gewonnen, wonach anzunehmen ist, daß Fenchen im Terpentinöl nicht vorkommt, sondern daß der Fenchylalkohol seine Entstehung einem anderen Terpen verdankt (vgl. weiter unten).

Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **60**, 279; vgl. auch Chem. Ztg. **25**, 131) wollen ihre Beobachtungen, die sie über die Isomerisation in der Mentholreihe, d. h. bei dem Übergang von dem sekundären Menthylchlorid in das tertiäre, gemacht haben, auch auf den Fenchylalkohol übertragen. „Daher müssen das Fenchylchlorid und das Chlorwasserstofffenchen, welche von Wallach erhalten wurden, ebenso auch ihre anderen Halogenverbindungen identisch sein und dem tertiären Fenchylalkohol entsprechen." K. und L. setzen voraus, daß die Wallachsche Formel für den Fenchylalkohol richtig ist. — In der nächsten Abhandlung (J. pr. II, **62**, 1) bringen K. und L. weitere Mitteilungen über Fenchon, Fenchylalkohol, die Fenchylchloride, Fenchene usw. und äußern die Ansicht, daß sowohl ein semicyklisches, als auch ringungesättigte Fenchene existieren.

Über das Bromfenchon berichten gleichzeitig Balbiano (G. **30**, II, 382; C. **1900**, II, 1273) und Czerny (B. **33** [1900], 2287). Beide machen Angaben über die Darstellung dieses Körpers; B. reduziert das Bromfenchon zu Fenchon, während bei der Oxydation aus ihm keine Spur von Dimethylmalonsäure entsteht, woraus B. schließt, daß diese Möglichkeit durch den Eintritt des Br-Atoms genommen ist. Cz. erhält mit alkohol. Kali aus dem Bromfenchon Fencholensäure. Auch ein Tribromfenchan $C_{10}H_{15}Br_3$ wird von Cz. beschrieben, welches mit Eisessig und Zinkstaub ein Bromfenchen liefert, das dem Chlorfenchen von Gardner u. Cockburn (Soc. **71**, 1156; **73**, 704) entspreche.

Über die „biologische Oxydation des Fenchons" berichtet Rimini (Atti. R. Acad. dei Lincei Roma V, **10**, I, 244; C. **1901**, I, 1227); er erhält ein Oxyfenchon $C_{10}H_{16}O_2$, das vielleicht mit der von Czerny beschriebenen Verbindung identisch sei.

Über „einige Fenchonreaktionen" vgl. Tardy (Bl. III, **27**, 603), der die Verbindungen des Fenchons mit Phenolen, *α*- und *β*-Naphtol usw. untersucht hat.

Ebenso vgl. über Pyrrolreaktionen usw. Neuberg (C. **1904**, II, 1435).

Über die sonstigen Abhandlungen (vgl. Kondakow, J. pr. II, **65**, 201; **67**, 94; **68**, 105, sowie Wallach, J. pr. II, **65**, 586; A. **315**, 273; Marsh, Soc. **75** [1899], 1058) wird eingehend gelegentlich der Besprechung der einzelnen Derivate berichtet werden.

Aus den gemachten Mitteilungen ist ersichtlich, daß das Fenchon in der Natur vorkommt, und zwar sowohl in seiner d-, als auch l-Modifikation, daß es ferner dargestellt werden kann aus dem Terpentinöl, wobei zunächst Fenchylalkohol gebildet wird, welcher durch Oxydation in Fenchon umgewandelt wird.

Das Vorkommen des Fenchons in den ätherischen Ölen ist folgendes:

Pinaceae.

Das Vorkommen des Fenchons im Thujaöl (*Thuja occidentalis* L.), also in einer Pflanze, welche zu den Gymnospermen gehört, beweist, daß Pflanzen, die verwandtschaftlich sehr fern voneinander stehen, doch ätherische Öle hervorbringen können, die teilweise dieselben Bestandteile aufweisen; der Fenchel gehört zu den Umbelliferen, die ihrerseits zu den Angiospermen zu rechnen sind. — Das Thujaöl wurde von Schweizer (J. pr. **30** [1843], 376; A. **52** [1844], 298) untersucht, aber ohne besonderen Erfolg. Jahns (Ar. **221** [1883], 748) konnte jedoch das Öl durch fraktionierte Destillation scharf in drei Bestandteile trennen, 1. in eine rechtsdrehende bei 156—161° siedende Terpenfraktion, 2. einen linksdrehenden von 195—197° siedenden Anteil $C_{10}H_{16}O$ (l-Thujol) und 3. einen rechtsdrehenden von 197—199° siedenden Anteil (d-Thujol). — Wallach (A. **272** [1892], 99) zeigte alsdann, daß diese beiden Körper $C_{10}H_{16}O$ l-Fenchon und Thujon sind, indem er sie beide durch Behandlung mit konz. Salpetersäure trennte, welche das Fenchon zum größten Teil unverändert läßt.

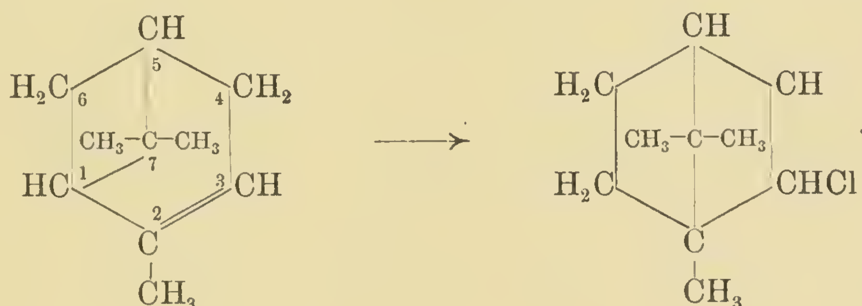
Umbelliferae.

Das Fenchon ist bisher in verschiedenen Fenchelölen (*Anethum Foeniculum* L.) aufgefunden worden, so im Fenchelöl, welches aus deutschem (Sachsen), rumänischem, galizischem oder mährischem Fenchelsamen gewonnen wird. Sch. u. Co. (Sch. **1890**, I, 20) machten zuerst auf einen besonderen Bestandteil des Fenchelöls aufmerksam. Wallach stellte alsdann (A. **259**, 324) fest, daß in ihm eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vorliegt, die er anfangs Fenchol, späterhin Fenchon nannte. — Übrigens kommt das Fenchon nicht in allen Fenchelölen vor; konstatiert wurde es von Tardy (Bl. III, **17** [1897], 660) im französischen Fenchelöl aus bitterem Fenchel, dagegen scheint es im süßen französischen Fenchelöl zu fehlen (vgl. auch G. und H., S. 740). Im macedonischen Fenchelöl wurde Fenchon nicht konstatiert. Der im Westen von Europa wild wachsende bitterfrüchtige Fenchel scheint nur sehr wenig Fenchon zu enthalten; der Hauptbestandteil dieser Öle ist Phellandren; dagegen findet sich im indischen und japanischen Fenchelöl das Fenchon. Danach dürfte es wohl nicht viele Pflanzen geben, die in ihren einzelnen Varietäten so außerordentlich verschiedene Öle liefert. Die Umgebung der Pflanze (Klima, Bodenverhältnisse, Ernährung usw.) ist daher imstande, die Produktion von ätherischem Öl so zu beeinflussen, daß an verschiedenen Orten auch verschieden zusammengesetzte ätherische Öle entstehen.

Zur **Isolierung des Fenchons** ist zu bemerken, daß man in gleicher Weise verfährt, ob ein ätherisches Öl oder ein synthetisches Produkt vorliegt. Man fraktioniert am besten und fängt die zwischen 190 und 196° übergehenden Anteile auf; zur weiteren Reinigung oxydiert man Beimengungen mit mäßig konz. Salpetersäure, indem man vorsichtig damit erwärmt. Auch das Semicarbazon läßt sich nach WALLACH (Nachr. K. Ges. Wiss. Gött. **1905**, Heft 1, 6) durch längeres Stehen einer alkohol. Lösung von Fenchon mit Semicarbazid gewinnen und so läßt sich eine Trennung namentlich vom Kampfer herbeiführen, der sich wesentlich schneller mit Semicarbazid vereinigt als Fenchon. Aus diesem Semicarbazon dürfte ebenfalls Fenchon in reinem Zustande erhalten werden können.

Man kann das Fenchon aus dem Thujaöl nach W. (A. **286**, 104) auch isolieren, indem man das Tanaceton in Isothujon invertiert, welches bedeutend höher siedet; oder man invertiert nach SEMMLER durch Erhitzen in der Bombe das Tanaceton des Thujaöls in Carvotanaceton, das ebenfalls einen bedeutend höheren Siedepunkt besitzt als Fenchon.

Zur **Darstellung des Fenchons** bzw. des Fenchylalkohols aus dem Terpentinöl ist zu bemerken, daß, wenn die Muttersubstanz das Pinen ist, der Übergang so zu erklären ist, daß die Sprengung des Vierrings an mehreren Stellen statthaben kann. Wir können annehmen, daß sich aus dem Pinen *unter anderem* folgende zwei Umlagerungen ausführen lassen:



Bei dieser Reaktion wird der Vierring zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 7 gesprengt, während gleichzeitig ein Derivat des Kampfertypus (Bornylchlorid) gebildet wird. Man sollte annehmen, daß bei dieser Sprengung des Vierrings das Halogen an das dimethylierte, also an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom tritt, ebenso bei der Anlagerung an die doppelte Bindung des Kernes an C_2, so daß demnach zwischen C_7 und C_2 keine Abspaltung von HCl statthaben könnte. Hiernach muß dieser eigentümliche Übergang darauf beruhen, daß sich zwar HCl unter Sprengung des Ringes in der normalen Weise anlagert, daß aber sofort das Cl-Atom an C_3 geht, während sich unter gleichzeitiger Aufhebung der doppelten Bindung C_7 mit C_2 verbindet. — Anders liegen nun die Verhältnisse, wenn nicht ganz trockne oder ganz konz. Säuren Anwendung finden; alsdann lagert sich alsbald die Säure auch an die doppelte Bindung im Kern an und wir können nun nicht mehr zum Kampfertypus kommen, sondern wir verbleiben im Limonentypus. — Eine

dritte Möglichkeit liegt aber vor, wenn der Vierring nicht zwischen C_1 und C_7 gespalten wird, sondern zwischen C_1 und C_6; alsdann tritt an C_1 als an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom das Acyl, ebenso das Acyl an C_2 und nunmehr kann zwischen C_6 und C_2 Säureabspaltung eintreten und wir erhalten dann einen Fenchylester:

CH; H_3C>C, H_3C; CH_2; CH_2; HC; CH; C; CH_3
Pinen

→

CH; H_3C>C, H_3C; CH_2; CH_2; AC·HC; CH_2; C; CH_3
Fenchylester

Auf diese Weise wäre der Übergang von Pinen in den Fenchylalkohol durch Einwirkung von Benzoësäure usw. sehr gut zu erklären und gleichzeitig auch dargetan, warum wir außerdem bei der Einwirkung von Säuren und Anhydriden, namentlich wenn nur geringe Spuren von Wasser zugegen sind, im Limonentypus verbleiben und nicht zum Pentoceantypus des Kampfers kommen; nur bei ganz trocknen Säuren, d. h. wenn die Anlagerung an die doppelte Bindung im Kern nicht stattfindet, scheint sich der Übergang von Pinen in Bornylchlorid zu vollziehen, während sich gewöhnlich die Säureanhydride und Säuren auch an die doppelte Bindung anlagern, alsdann die Vierringsprengung an anderer Stelle statthat und nunmehr ein Übergang in normaler Weise in den Fenchontypus eintritt.

Physik. Eig. des Fenchons. Wallach (A. **263** [1891], 131; A. **272** [1893], 102): Smp. +5 bis +6°, $d_{19} = 0{,}9465$, $n_D = 1{,}46306$, $[\alpha]_D = +71{,}97°$, bzw. − 66,94° (in alkoh. Lösung; enthält noch Kampfer).

Bouchardat und Lafont (C. r. **126**, 757): l-Fenchon: Smp. 8,5°, Sdp. 193°, $d_0 = 0{,}961$—$0{,}963$, $[\alpha]_D = -64°$; i-Fenchon: Sdp. 193°, $d_0 = 0{,}961$, $[\alpha]_D = -34'$ bis $-42'$.

Bertram und Helle (J. pr. II, **61**, 298); durch Oxydation des Fenchylalkohols mittels Chromsäuremischung gewonnenes Fenchon: Sdp. 191—192°, $d_{15} = 0{,}952$, $n_D = 1{,}46337$, $[\alpha]_D = +59°24'$ (ohne Lösungsmittel).

Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **62**, 2): „Unser Fenchon hatte nicht immer die gleichen Eigenschaften, so hatten wir ein Präparat vom Sdp. 194° bei 762 mm und 77—79° bei 15 mm mit dem Gefrierpunkt 6°“; $n_D = 1{,}46237$, $d_{21/21} = 0{,}9467$, $[\alpha]_D = +63°47'$. „Das andere Fenchon siedete von 191—192° und 69—70° bei 11 mm“, $n_D = 1{,}46316$, $d_{20/20} = 0{,}9464$, $[\alpha]_D = +62°31'$.

Balbiano (G. **30**, II, 382): Sdp. 194—195°.

Gardner u. Cockburn (Soc. **71**, 1156): Sdp. 190—191°, Smp. 6—7°, $[\alpha]_D = +61°58'$ (ohne Lösungsmittel). — Über weitere physik. Eig. vgl. auch oben: Vorkommen usw.

Über das kryoskopische Verhalten vgl. Biltz (Ph. Ch. **27**, 531).

Physiol. Eig. des Fenchons. Rimini (R. A. L. V, **10**, I, 244) berichtet, daß das Fenchon im Tierkörper in die Glukuronsäure eines Oxyfenchons verwandelt wird. — Hildebrandt (Arch. exp. Path. und Pharm. **48**, 451; C. **1903**, II, 132) findet, daß das Fenchon nicht wie das Tanaceton beim Gebrauch eine 10 Minuten anhaltende Steigerung des Blutdrucks bewirkt, daß Tanaceton sowohl wie Fenchon die Pulszahl vermindern, ihre Höhe aber steigern, daß Kampfer in diesem Zustande zugeführt auf den Herzmuskel sehr anreizend wirkt. — Jürss (Beiträge zur Wirkung des Thujons, Rostock) beobachtet, daß das Fenchon nicht an Stelle des althergebrachten Terpentinöls zum Blutnachweis mittels Guajaconsäure oder Aloin Verwendung finden kann, dagegen aber Thujon (vgl. Originalarbeit). — Matzel (Diss. Halle **1905**) findet, daß Fenchon, Kampfer oder Carvon enthaltende Luft bei Fröschen Lähmungserscheinungen hervorruft; während Warmblüter unter Krampf- und Lähmungserscheinungen in einer Carvon- und Kampferatmosphäre zugrunde gingen, erholten sie sich wiederum nach Einatmung von Fenchon.

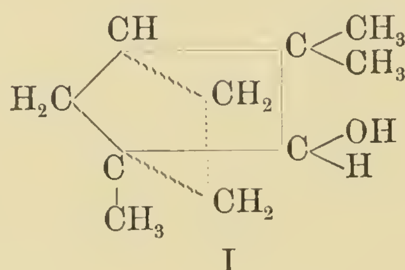
Chem. Eig. des Fenchons. Wenn auch das Fenchon in seinen chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Kampfer zeigt, so werden doch anderseits große Unterschiede konstatiert werden. Die Ähnlichkeit, abgesehen von den Ketonreaktionen, tritt besonders darin hervor, daß das Fenchonoxim analog dem Kampferoxim durch Säuren usw. nicht in das Keton zurückverwandelt wird, sondern daß bei dieser Reaktion Nitrilbildung eintritt, und zwar sind in beiden Fällen bisher zwei Nitrile konstatiert worden; daß aber das α- und β-Kampfolensäurenitril in demselben Verhältnis zueinander stehen wie das α- und β-Fencholensäurennitril, ist nach den neuesten Untersuchungen Semmlers nicht der Fall (vgl. unten). Der Übergang des Fenchons in Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und die semicyklischen Fenchene ist ähnlich dem Übergang des Kampfers in Borneol, Isobornylchlorid und das semicyklische Kampfen. Neben dieser vielfachen Ähnlichkeit sind doch große Unterschiede vom Kampfer zu konstatieren, so fallen alle Kampferreaktionen fort, die durch die benachbarte CH_2-Gruppe bedingt sind (Oxymethylen-, Benzyliden-, α-Halogen-, α-Nitro-, α-Amido-, α-Cyan-, α-Carbonsäure-Derivate usw., ferner Kampfersäure und deren sämtliche Derivate). Umgekehrt bildet das Fenchon eine Oxycarbonsäure, in der das Carboxyl- und das Hydroxyl- an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, während Kampfer dies nicht tut. Es wird späterhin auf die Ähnlichkeit und Abweichung zwischen dem Fenchon und Kampfer noch näher eingegangen werden.

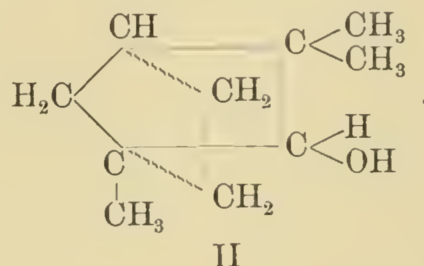
Durch vollständige Reduktion und bei Erhaltung des Pentoceantypus sollte aus dem Fenchon das Fenchan $C_{10}H_{18}$ entstehen; dieser Kohlenwasserstoff ist bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. (Vgl. jedoch aus neuester Zeit Sem. Ber. von Bertand-Fils, April 1906, S. 81).

Tetrahydrofenchen $C_{10}H_{20}$. Wallach (A. **284** [1894], 326) geht vom Fenchylalkohol aus und reduziert 5 g desselben mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure von 1,96 spez. Gew. und 1 g rotem Phosphor in zu-

geschmolzenen Röhren auf 210—215° usw.; auch aus dem Fenchon und dem Fenchylamin wurde derselbe Kohlenwasserstoff gewonnen: Sdp. 160 bis 165°, $d_{22} = 0{,}7945$, $n_D = 1{,}4370$. Der Kohlenwasserstoff zeigt große Ähnlichkeit mit dem aus dem Pinenchlorhydrat erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$; rauchende Salpetersäure greift das Tetrahydrofenchen nicht an. Mit Brom tritt lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein unter Bildung eines kristallisierten Produktes vom Smp. 200°; Tetrahydropinen liefert dies feste Bromid nicht. Das Tetrahydrofenchen kann natürlich nicht mehr das Pentoceansystem des Fenchons enthalten, sondern hat nur einen Ring, dessen Konstitution bisher nicht bekannt ist.

Fenchylalkohole $C_{10}H_{18}O$ =





Reduzieren wir Kampfer mittels Natrium und Alkohol, so entsteht hauptsächlich Borneol neben Isoborneol; wird hingegen die Reduktion mit Na in indifferenten Lösungsmitteln ausgeführt, so entstehen nach Beckmann größere Mengen Borneol neben Isoborneol. Reduziert man Fenchon mit Natrium und Alkohol, so erhält man den Fenchylalkohol aus seinem Keton, und zwar entsteht aus d-Fenchon l-Fenchylalkohol, Smp. 40—41°, $d_{50} = 0{,}933$, Siedepunkt konstant bei 201°, $[\alpha]_D = -10{,}35°$, beim Schmelzen größerer Partien vernimmt man ein eigentümlich knisterndes Geräusch, Additionsprodukte mit Brom und den Halogenwasserstoffsäuren wie beim Borneol konnten nicht erhalten werden, mit konz. Salpetersäure wird der l-Fenchylalkohol wieder zu d-Fenchon oxydiert, mit PCl_5 entsteht Fenchylchlorid (s. weiter unten). — Über d-Fenchylalkohol berichtet Wallach (A. **272**, 104), den er aus l-Fenchon erhalten hat: Sdp. 200°, Smp. 40,—41°, $[\alpha]_D = +10{,}36°$. — Über eine Darstellung des Fenchylalkohols gelegentlich der Gewinnung der Fenchocarbonsäure berichtet Wallach (A. **284**, 327). Das Fenchon wurde in trocknem Äther gelöst und mit Natriumdraht versetzt, alsdann sofort CO_2 eingeleitet; der neben der Fenchocarbonsäure entstehende Fenchylalkohol schmolz bei 45°. W. versuchte mit P_2O_5 dem Alkohol Wasser zu entziehen, um zum Fenchen zu gelangen, jedoch wurden keine befriedigenden Resultate erhalten, da sich der Fenchylalkohol außerordentlich leicht mit den Säuren des Phosphors esterifiziert, eine Erscheinung, die auch zutage tritt, wenn man Fenchylalkohol mit Jodphosphor umsetzt.

Bouchardat und Lafont (C. r. **125**, 111; C. **1897**, II, 488) lassen konz. H_2SO_4 auf l-Terebenthen einwirken und erhalten unter anderem Schwefelsäureester, die nach dem Verseifen l-Borneol und d-Fenchyl-

alkohol vom Drehungsvermögen + 10° liefern. — Vgl. ferner Bouchardat und Lafont (C. r. **126**, 755; C. **1898**, I, 893), die für den so dargestellten (aus linksdrehenden Terpentinöl) d-Fenchylalkohol angeben: Smp. 42°, Sdp. 201°, $d_{40/0}$ = 0,935, $[\alpha]_D$ = + 10° 20′; er wird durch Säureanhydride in Ester verwandelt, durch Oxydation entsteht aus ihm l-Fenchon.

Bertram u. Helle (J. pr. II, **61** [1900], 294) stellen den D-l-Fenchylalkohol aus dem d-Fenchon her (Nomenklatur vgl. Wallach, A. **302**, 374); es wird der saure Phtalsäureester dargestellt und aus diesem der Fenchylalkohol abgeschieden: Smp. 45°, Sdp. 201—202°, $[\alpha]_D$ = — 10,9°. „Es ist auffallend, daß selbst der durch die Phtalestersäure gereinigte Alkohol stets geringe Mengen eines nicht erstarrenden Öles enthält. Nach den Erfahrungen, die Beckmann bei der Reduktion des Kampfers mit Na und Alkohol gemacht hat, lag es nahe anzunehmen, daß es sich um ein flüssig bleibendes Gemisch des Fenchylalkohols und seines Isomeren handle; die systematische Aufarbeitung der aus dem Öle mittels Carbanil gewonnenen festen Verbindung hat indessen nichts ergeben, was auf das Vorhandensein von Isofenchylalkohol hindeutet.“ Auch indifferente Lösungsmittel wurden von B. und H. zur Reduktion des Fenchons verwendet, so z. B. Äther; das Fenchopinakon wurde jedoch hierbei nicht isoliert. Auch B. und H. finden, daß die Wasserabspaltung aus dem Fenchylalkohol mittels P_2O_5 oder Kaliumhydrosulfat wohl vor sich geht, daß aber die Ausbeute an Fenchen (inaktiv) nicht besonders günstig ist, auch geschmolzenes Zinkchlorid wirkt auf eine siedende Lösung von Fenchylalkohol in Benzol nicht ein; B. und H. mußten schließlich über das Fenchylchlorid gehen, um Fenchen zu erhalten.

Gardner und Cockburn (Proc. 1897/98, Nr. **187**, 8; Soc. **73**, 276; C. **1898**, I, 575) finden für Fenchylalkohol: Smp. 45° (erhalten durch Reduktion mit Na und Amylalkohol), $[\alpha]_D$ = — 13° 38′.

Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **62**, 3) reduzieren ebenfalls Fenchon mit Na und Alkohol: Smp. 45°, Sdp.$_{764}$ = 201—201,5°, $[\alpha]_D$ = — 13° 50′; ein anderer Alkohol vom Smp. 43—45° zeigte: Sdp.$_{764}$ = 200°, $[\alpha]_D$ = — 7° 59′. Die Verschiedenheiten in der Drehung erklären K. und L. durch die teilweise Razemisation des Alkohols, indem Wallach (A. **272**, 106) findet, daß ein Gemisch des rechts- und linksdrehenden Isomeren den Smp. 33—35° zeigt. Außer dem festen Produkt wird bei der Reduktion auch ein flüssiges erhalten, jedoch ist der flüssige Anteil nur gering; er siedet bei 199° unter 763 mm, $d_{18/18}$ = 0,9577, n_D = 1,476151, $[\alpha]_{D_{18}}$ = + 1° 57′. — Es muß dahingestellt bleiben, ob in allen diesen Beimengungen ein razemisierter Isofenchylalkohol vorliegt oder ob dem Fenchylalkohol etwa ein dem Isoborneol entsprechende Fenchylalkohol beigemengt ist.

Über das kryoskopische Verhalten des Fenchylalkohols vgl. Biltz (Ph. Ch. **27**, 545).

Aus dem ganzen Verhalten des Fenchylalkohols geht hervor, daß wir in dem bei 45° schmelzenden Fenchylalkohol die Form vor uns haben, welche dem Borneol entspricht; ihm dürfte demnach obige Formel I zu-

kommen; besonders ist es die Beständigkeit gegen wasserabspaltende Mittel, welche der Fenchylalkohol vom Smp. 45° mit dem Borneol teilt. Aber während beim Übergang vom Kampfer in Borneol kein Drehungswechsel statthat, tritt ein solcher beim Übergang vom Fenchon zum Fenchylalkohol ein, allerdings nehmen wir auch bei der Umwandlung des d-Kampfers (ca. + 44°) in Borneol (ca. + 37°) eine Abnahme des Drehungsvermögens wahr, jedoch sprechen bei der Stärke der Drehung zweifellos die sonstigen Konstitutionsverhältnisse in allen diesen Molekülen mit. Ferner sehen wir große Ähnlichkeit zwischen Borneol und dem Fenchylalkohol vom Smp. 45° in der Beständigkeit bei der Esterbildung; wir können das Fenchylbenzoat darstellen wie das Bornylbenzoat durch Erhitzen der Komponenten usw., während das Isoborneol hierbei größtenteils in Kampfen übergeht.

Ester des Fenchylalkohols. Die Fettsäureester (Formiat und Acetat) wurden z. T. nach dem Verfahren des D. R. P. 80711 dargestellt.

Fenchylformiat $HCOO \cdot C_{10}H_{17}$ (BERTRAM und HELLE, J. pr. II, **61**, 296): $Sdp._{13} = 84—85°$, $d_{15} = 0{,}988$, $[\alpha]_D = -73° 14'$; Estergehalt 88%.

Fenchylacetat (nach D. R. P. 80711): $Sdp._{10} = 87°$, $d_{15} = 0{,}972$, $[\alpha]_D = -63° 21'$ (94% Estergehalt). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten: $Sdp._{10} = 88°$, $d_{15} = 0{,}9748$, $[\alpha]_D = -58{,}08°$ (Estergehalt = 99,8%). — BOUCHARDAT und LAFONT (C. r. **126**, 755) beobachten für Essigsäure-d-Fenchylester: $Sdp._{50} = 125—127°$, $d_0 = 0{,}9817$, $[\alpha]_D = + 56° 39'$.

Fenchylbenzoat $C_6H_5COO \cdot C_{10}H_{17}$ (B. und H.): dickes Öl, mittels Benzoylchlorid dargestellt. B. und L. finden: $Sdp._{20} = 183—188°$, $d_0 = 1{,}129$, $[\alpha]_D = + 10° 32'$.

Phenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (B. und H.): Smp. 82 bis 82,5°.

Die Phtalestersäure des Fenchylalkohols $C_6H_4<{COOH \atop COOC_{10}H_{17}}$ (B. und H.), Smp. 145—145,5° wird erhalten durch Erhitzen von gleichen Gewichtsmengen Fenchylalkohol und Phtalsäureanhydrid auf 150—180°.

Fenchylxanthogensäure $C_{10}H_{17}O \cdot CSSH$ (und Ester). SCH. u. Co. (SCH. **1900**, I, 55) versuchten nach der Methode von TSCHUGAEFF Fenchen aus dem Methylester der Fenchylxanthogensäure darzustellen, erhielten jedoch „eine geringe Ausbeute; der erhaltene Kohlenwasserstoff besaß ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -1{,}5°$“. TSCHUGAEFF (Chem. Ztg. **24** [1900], 542) berichtet, daß sich der Methylester der Fenchylxanthogensäure im Vakuum fast unzersetzt destillieren lasse, um den Ester zu zersetzen, müsse man ihn unter Benutzung eines dreikugeligen Dephlegmators destillieren: es wurden schließlich 50% der theoretischen Ausbeute an Fenchen vom Sdp. 147,5—149,5° gewonnen usw. TSCH. glaubt es mit einem neuen Terpen zu tun zu haben, da der Sdp. des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs fast um 10° niedriger liegt wie beim gewöhnlichen Fenchen.

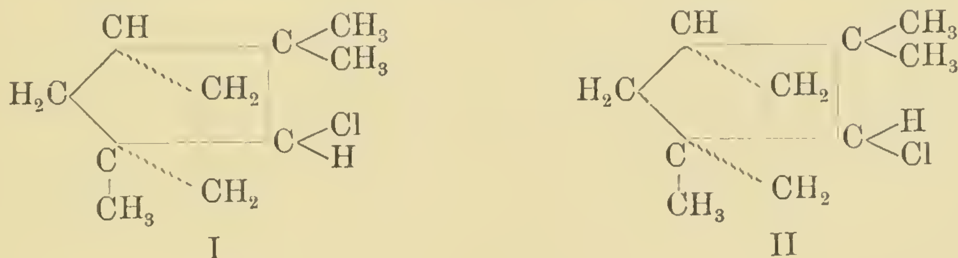
TSCHUGAEFF (Ж. **1900**, Nr. 5; B. **35**, 2479) stellt den flüssigen Methylester der Fenchylxanthogensäure $C_{10}H_{17}O \cdot CS \cdot SCH_3$ dar und läßt auf ihn

alkoholisches Ammoniak einwirken, wobei er das l-Fenchylxanthogenamid $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CSSNH_2$ vom Smp. 129—130°, $[\alpha]_D = -78{,}51°$, $[n]_D = -167{,}2°$ gewinnt; bei der Hydrolyse entsteht der gewöhnliche Fenchylalkohol.

Phosphorigsaure Ester des Fenchylalkohols gewinnt Wallach (A. **284**, 331), er stellt fest, daß der Fenchylalkohol sehr dazu neigt, Ester mit den Säuren des Phosphors zu bilden; bei der Behandlung des Fenchylalkohols mit Chlorphosphor, Jodphosphor oder P_2O_5 entstehen phosphorigsaure Ester, die über 300° schmelzen; beim Verseifen derselben erhält man den bei 45° schmelzenden Fenchylalkohol.

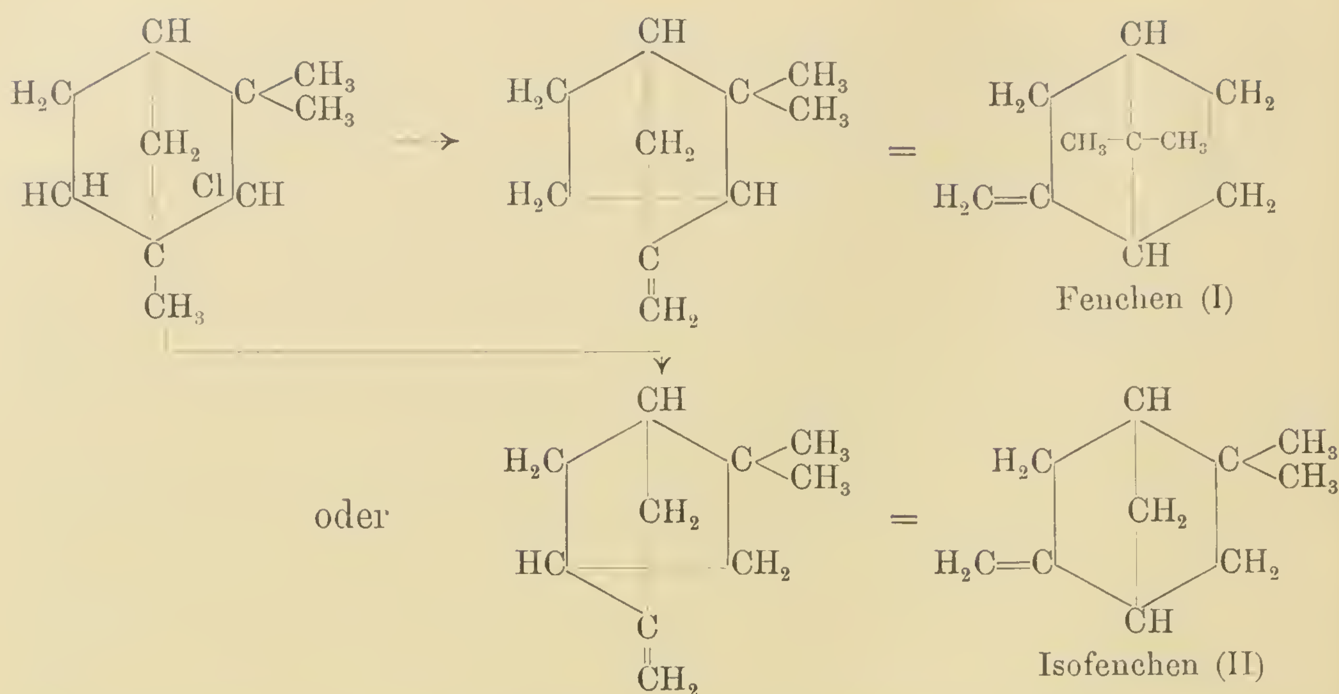
Über Isofenchylalkohol und seine Beziehungen zum Fenchylalkohol vgl. Bd. II, S. 134 unter Fenchen und weiter unten unter Fenchen.

Verhalten des Fenchylalkohols gegen Salzsäure bzw. PCl_5 usw.; Fenchylchlorid. Die bei dieser Reaktion entstehenden Produkte, die verschiedenen Fenchylchloride, siehe ebenfalls Bd. II, S. 131 unter Fenchen; hier sei nur noch folgendes erwähnt. A priori sind zwei Fenchylchloride



möglich; von diesen entspricht I dem Fenchylalkohol vom Smp. 45° und dem Borneol bzw. im letzteren Falle dem wahren Bornylchlorid, d. i. dem Pinenhydrochlorid. Das Fenchylchlorid II würde dem Isobornylchlorid entsprechen, wenn wir letzteres als sekundäres, dem Pinenchlorhydrat stereoisomeres Chlorid ansehen. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf den Fenchylalkohol vom Smp. 45° scheint nun nicht nur Chlorid I zu entstehen, sondern in größerer Menge sofort II. Allerdings darf nicht übergangen werden, daß dem Rohfenchylchlorid ein Chlorid beigemengt ist, welches schwer Salzsäure abspaltet; es muß dahingestellt bleiben, ob dies dem wahren Fenchylchlorid aus dem Fenchylalkohol vom Smp. 45° in jeder Beziehung entspricht. Durch Einwirkung von höchst konz. Salzsäure auf Fenchylalkohol bei 100° im geschlossenen Rohre entsteht nach Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **62**, 5) ein Gemisch von sekundärem und tertiärem Chlorid. Aus dem Fenchen soll durch HCl-Anlagerung hauptsächlich tertiäres Chlorid entstehen. Das sekundäre Fenchylchlorid schmilzt nach K. und L. bei 79—80°.

Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse jedoch so, daß, wie erwähnt, bei der Einwirkung von PCl_5 oder Salzsäure auf Fenchylalkohol neben wenig Fenchylchlorid I hauptsächlich Fenchylchlorid II entsteht. Nun kommt aber folgendes hinzu: Fenchylchlorid II spaltet leicht Salzsäure ab und geht in Fenchen über, das die Oxyfenchensäure vom Smp. 151° liefert:



Es ist anzunehmen, daß bei der höheren Temperatur, die vielfach bei der Einwirkung von PCl_5 oder HCl auf Fenchylalkohol angewendet wird, die Entstehung dieser Terpene bereits vor sich geht. Die anwesende Salzsäure lagert sich nunmehr an diese beiden Terpene von neuem an und es entstehen primär zwei tertiäre Chloride; diese tertiären Chloride können sich nun abermals, genau so wie sich das Kampfenhydrochlorid wahrscheinlich in das sekundäre Isobornylchlorid umlagert, wiederum in sekundäre Fenchylchloride verwandeln, die nun teilweise identisch mit dem ursprünglichen Fenchylchlorid II sind, teilweise aber auch andere Struktur haben können. Diese verschiedenen isomeren Fenchylchloride, die hierbei entstehen können, sind leicht aus obigen Formeln abzuleiten. Läßt man PCl_5 in der Kälte auf Fenchylalkohol einwirken und vermeidet Temperaturerhöhung, so erhält man ein Chlorid, welches bei der Salzsäureabspaltung Fenchen I liefert; wird jedoch die Temperatur erhöht, so bildet sich bei der Salzsäureabspaltung mehr Fenchen II. Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Halogenwasserstoffanlagerung an diese beiden Fenchene Halogenide entstehen, die besonders cyklisch-ungesättigte Fenchene liefern. Wie ohne weiteres aus obigen Formeln der Fenchene ersichtlich ist, kann die Bildung derartiger Terpene auch leichter vor sich gehen, wie in der Kampferreihe, da bei den Fenchenen in der Nachbarschaft leicht abspaltbarer Wasserstoff im Ringe steht, beim Kampfen jedoch nicht. Außerdem ist im Auge zu behalten, daß vom dimethylierten Kohlenstoff leicht eine Methylgruppe wandern kann, wobei neue Fenchylchloride, Fenchene usw. entstehen können.

Den Methylfenchylalkohol $C_{11}H_{20}O$ gewinnen Zeinsky (B. **34**, 2877) und Konowalow (C. **1906**, II, 312) aus Fenchon und Magnesiumjodmethyl.

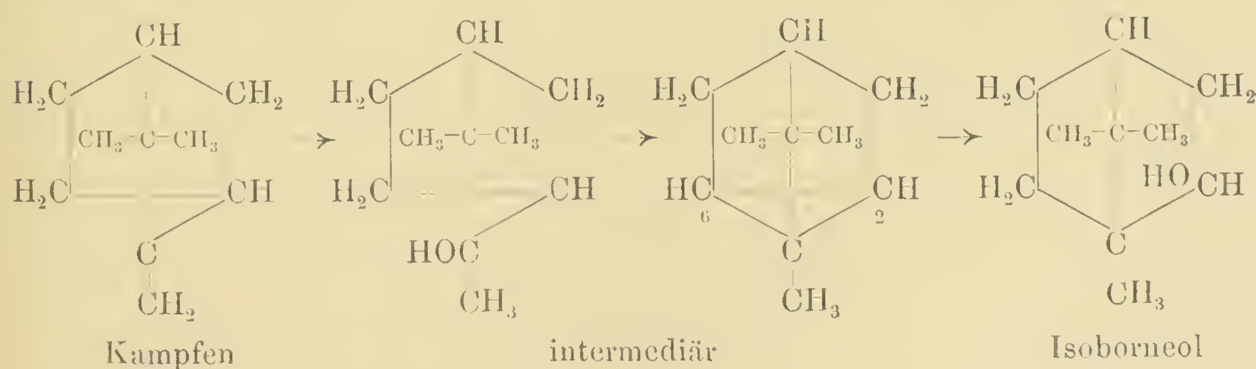
Über weitere Eigenschaften usw. der Fenchene vgl. Bd. II, S. 130.

Isofenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. ebenfalls Bd. II, S. 134) entsteht nach Bertram u. Helle (J. pr. II, **61** [1900], 300) aus Fenchen, Eisessig, wenig H_2SO_4 usw. Das zunächst gebildete Acetat wird verseift: $Sdp._{10} = 88—88,5^0$; der aus der Phtalestersäure regenerierte Alkohol zeigt $Sdp._{13} =$

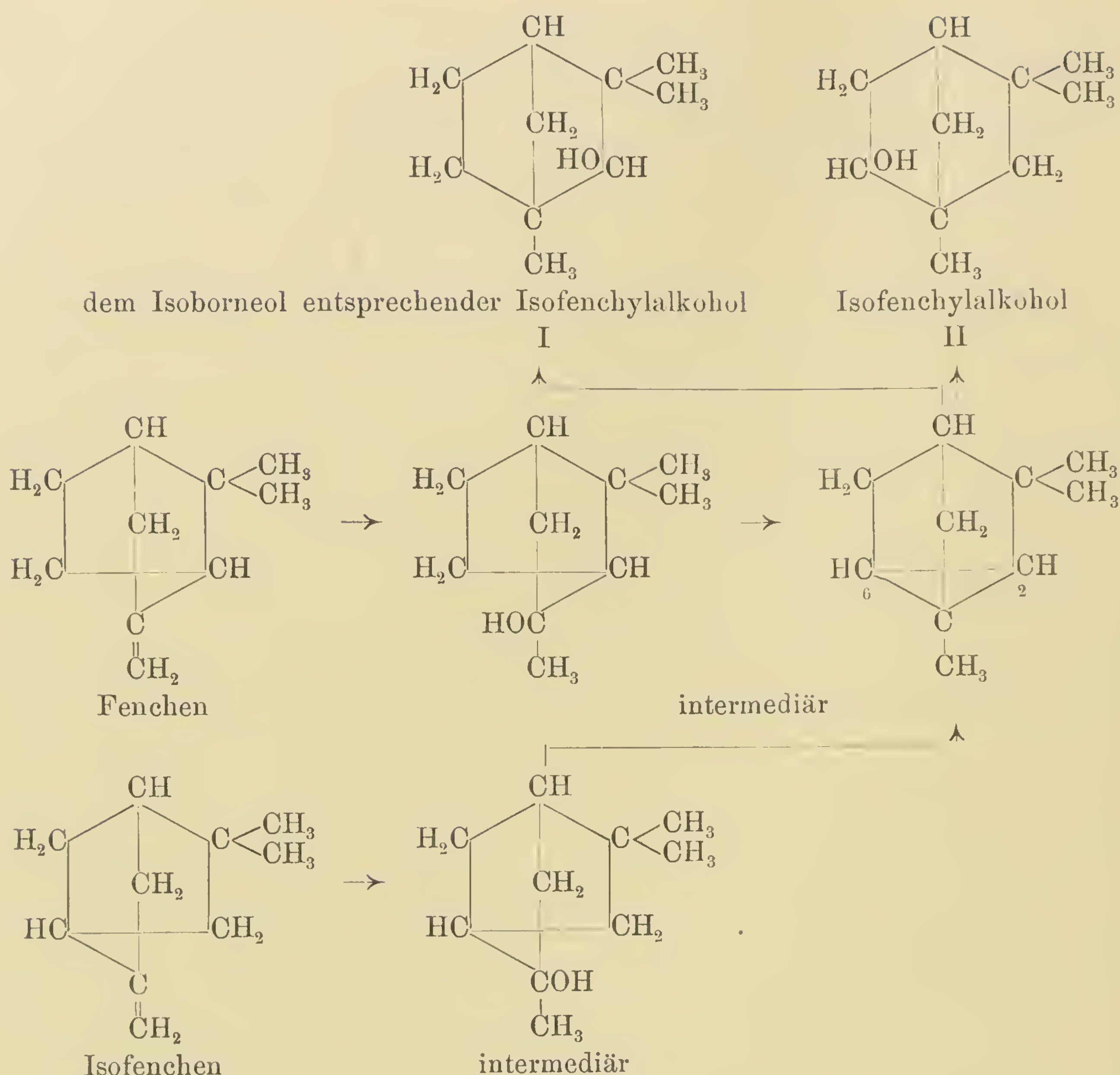
97—98°. d_{15} = 0,9613, $n_{D_{15}}$ = 1,48005, α_D = — 13° 44′ (unverdünnt). Der Isofenchylalkohol erstarrt beim Abkühlen teilweise, nie aber vollständig, genau so wie der Fenchylalkohol. Smp. des Isofenchylalkohols 61,5—62°, $[\alpha]_D$ = — 25,73°. Kryoskopisch verhält sich der Isofenchylalkohol wie ein normaler sekundärer Alkohol. Isofenchylphenylurethan schmilzt bei 106—107°. Das Acetat (wie oben angegeben dargestellt) zeigt Sdp.$_8$ = 89—90°, d_{15} = 0,9724, α_D = — 14° 46′ (84 °/₀ Ester); das Acetat mittels Essigsäureanhydrid gewonnen: Sdp.$_{14}$ = 98—99°, d_{15} = 0,974 usw. Der Isofenchylalkohol spaltet, in benzolischer Lösung mit Zinkchlorid gekocht, ebenso leicht wie Isoborneol Wasser ab; es bildet sich Fenchen vom Sdp. 155—156°, d_{17} = 0,8636, n_D = 1,46862; es findet Drehungswechsel statt beim Übergang vom Isofenchylalkohol zum Kohlenwasserstoff; letzterer hat $[\alpha]_D$ = + 15° 46′ (100 mm-Rohr). — Durch Oxydation mittels Chromsäuremischung entsteht ein Keton $C_{10}H_{16}O$, das aber nicht identisch ist mit Fenchon; dieses Keton siedet bei 193—194°, d_{15} = 0,950, n_D = 1,46189; beim Übergang in das Keton findet wiederum Drehungswechsel statt, $[\alpha]_D$ = — 8° 25′ (100 mm-Rohr); das Oxim schmilzt bei 82°. Durch Reduktion des Ketons entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Sdp.$_8$ = 83—84°, der kein festes Phenylurethan, dagegen eine Phtalestersäure vom Smp. 110—111° liefert, die also weder mit der Fenchyl-, noch Isofenchylphtalestersäure identisch ist.

Über die Darstellung des Isofenchylalkohols und seiner Ester vgl. KONDAKOW (J. pr. II, **65**, 227); K. findet für Isofenchylalkohol Smp. 61,5°, $[\alpha]_D$ = + 45° 40′.

Zur Konstitution des Isofenchylalkohols ist zu bemerken, daß man annehmen könnte, daß bei der Behandlung des Fenchens nach dem BERTRAMschen Verfahren genau so wie bei der Behandlung des Kampfens ein Alkohol entsteht, der dem Isoborneol entspricht. Nehmen wir nun an, daß das Isoborneol ein dem Borneol stereoisomerer sekundärer Alkohol ist, so sollte der Isofenchylalkohol zum Fenchylalkohol in demselben Verhältnis stehen wie das Isoborneol zum Borneol. Zweifellos liegt nun dieselbe Reaktion sowohl beim Kampfen wie beim Fenchen vor; aber beim Kampfen kann stets nur ein und dasselbe Isoborneol entstehen,



mag an dem intermediär gebildeten Dreiring bei der Anlagerung von H_2O die Hydroxylgruppe an C_2 oder an C_6 gehen. Anders liegen die Verhältnisse bei den beiden semicyklischen Fenchenen.



Je nachdem also bei der Dreiringsprengung die Hydroxylgruppe an C_2 oder C_6 geht, müssen wir zu verschiedenen Isoalkoholen kommen, von denen der eine dem eigentlichen Isofenchylalkohol entspricht, der also zum Fenchylalkohol in demselben Verhältnis steht wie das Isoborneol zum Borneol; in dem andern Falle entsteht ein Isofenchylalkohol, der zu einem andern Typus gehört, sich zwar auch vom Fenchen ableitet, aber die Hydroxylgruppe an anderer Stelle enthält. Da nun der Isofenchylalkohol vom Smp. 62° bei der Oxydation kein Fenchon liefert, so dürfte ihm Strukturformel II zukommen. Zu diesem Alkohol muß nun ein zweiter Alkohol gehören, welcher zu ihm in demselben Verhältnis steht wie das Borneol zum Isoborneol und der Fenchylalkohol vom Smp. 45° zu dem bisher unbekannten zugehörigen stereoisomeren sekundären Alkohol. Reduzieren wir nun nach Bertram und Helle das soeben erwähnte, dem Fenchon isomere Keton $C_{10}H_{16}O$ mittels Natrium und Alkohol, so kommen wir in der Tat zu einem Alkohol, der weder Isofenchylalkohol vom Smp. 62° ist, noch Fenchylalkohol vom Smp. 45°; er stellt die Borneolform des Isofenchylalkohols dar. Nach dieser eben entwickelten Auffassung erklären sich die von Bertram und Helle gewonnenen Resultate auf das ungezwungenste, indem die von Semmler für das Fenchon aufgestellte Formel

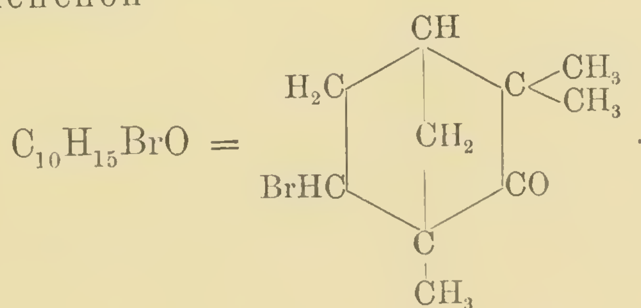
zugrunde gelegt wird. Unbekannt ist demnach bisher die dem Isoborneol entsprechende Isoform des Fenchylalkohols; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß diese Form einmal in den Reduktionsprodukten, die bei der Behandlung des Fenchons mit Na und Alkohol entstehen, vorhanden ist, alsdann aber auch dem Isofenchylalkohol bei seiner Entstehung aus dem Fenchen usw. beigemengt ist, wie man leicht daraus folgern könnte, daß sowohl der Fenchyl-, wie der Isofenchylalkohol nicht vollständig zum Erstarren zu bringen sind.

Pinakon des Fenchons $C_8H_{10}\!<\!\begin{matrix} C\!<\!{CH_3 \atop CH_3} \\ | \\ C(OH)- \end{matrix}\;\begin{matrix} {CH_3 \atop CH_3}\!>\!C \\ | \\ (OH)C \end{matrix}\!>\!C_8H_{10}$ entsteht nach WALLACH (A. **300**, 296 Anm.) und nach W. und v. WESTPHALEN C. **1899**, II, 1053) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Fenchocarbonsäure aus Fenchon, Natrium und CO_2; W. beobachtet zuerst den Smp. bei 95°, W. und v. W. geben ihn alsdann zu 122° an. Nach WALLACH (A. **315**, 273) ist es jedoch zweifelhaft, ob dieser Körper ein Pinakon und nicht vielmehr Difenchon ist. —

Mit freien Halogenen bildet das Fenchon lose Additionsprodukte.

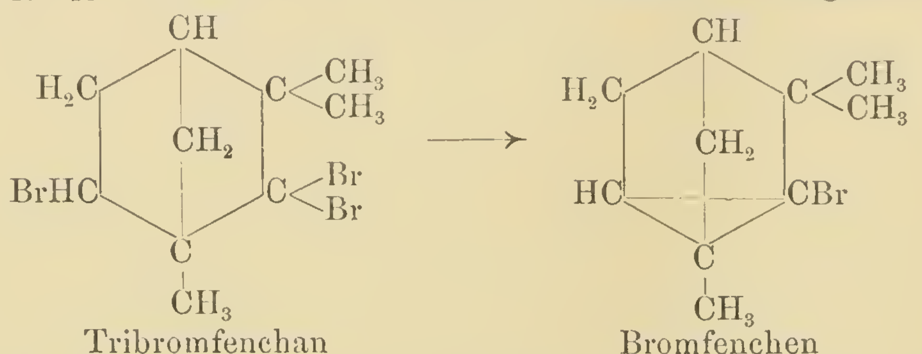
Anlagerungsprodukt von Brom an Fenchon $C_{10}H_{16}O \cdot 2\,Br$ (?): WALLACH (A. **259**, 326) findet, daß das Fenchon mit Brom ein loses Additionsprodukt bildet, wenn man Brom zu einer gut abgekühlten Lösung von Fenchon in Ligroin träufelt: hochrot gefärbtes Kristallpulver, das beim Übergießen mit Natronlauge Fenchon regeneriert. Vgl. auch WALLACH (A. **263**, 132; A. **284**, 342); bei längerem Stehen wirkt Brom substituierend auf das Fenchon ein, „auch Jod wirkt beim Erwärmen ähnlich auf das Fenchon ein wie auf Kampfer".

Bromfenchon



CZERNY (B. **33** [1900], 2287) stellt das Bromfenchon dar, indem er Fenchon mit Brom unter Druck bei 100° 20 Stunden hindurch behandelt: $Sdp._{18}$ = 131—134°, $d_{12} = 1{,}348$, $n_D = 1{,}51013$; es dreht im 10 cm-Rohr 11,6° nach rechts, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, gibt weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon und enthält das Halogen fest gebunden. Durch Behandlung von 75 g Rohbromfenchon, in 20 ccm Alkohol gelöst, mit einem ziemlich großen Überschuß einer konz. heißen Lösung von alkoh. Kali entsteht Fencholensäure: $Sdp._{18}$ = 151—153°; diese sei identisch mit der Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche WALLACH (A. **259**, 330; **269**, 334) durch Verseifen des Nitrils erhielt, $d_{22} = 1{,}008$, $n_D = 1{,}4734$. Die Säure kristallisiert in flüssiger Luft, liefert ein Amid vom Smp. 113—114° und ein Hydrochlorid vom Smp. 97—98°; mit konz. Schwefelsäure entsteht aus ihr eine

isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ vom Smp. 77°, die Permanganatlösung nicht entfärbt. — Das Tribromfenchan $C_{10}H_{15}Br_3$ gewinnt Cz. (a. a. O., S. 2293), indem er 100 g Fenchon in 90 g PCl_3 löst und allmählich 250 g Brom hinzufügt: Sdp.$_{18}$ = 181—183° bzw. 183—186°, d_{23} = 1,878 bzw. 1,904; durch Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Bromfenchen $C_{10}H_{15}Br$, Smp. 115—116°; ev. haben wir folgende Übergänge:



Balbiano (G. **30**, II, 382; C. **1900**, II, 1272) beschäftigt sich ebenfalls mit dem Bromfenchon und findet Sdp.$_{14}$ = 120°, $d_{15/15}$ = 1,328, $[\alpha]_D = -6{,}8°$ (Äther). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 bildet sich Fenchon zurück, während bei der Oxydation keine Spur von Dimethylmalonsäure, dem ständigen Oxydationsprodukt des Fenchons, entsteht, demgemäß soll nach Balbianos Ansicht das Brom an tertiärer Stelle in der Wallachschen Formel (vgl. Originalarbeit) eintreten.

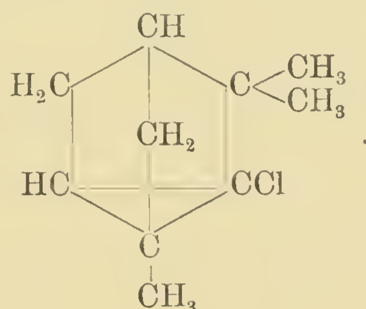
Zur Konstitution des Bromfenchons ist zu bemerken, daß es ev. dem β-Bromkampfer entsprechen dürfte; ich nehme oben angegebene Struktur für das Bromfenchon an, einmal weil das CH_2 im Raume in der Nähe der Ketogruppe steht, alsdann auch wegen des Übergangs des Bromfenchons in die Fencholensäure; im Bromfenchon dürfte die Sprengung des einen Fünfrings, in dem die CO-Gruppe steht, erleichtert sein dadurch, daß der hinzutretende Wasserstoff des Wassers sich sofort mit dem Brom zu Bromwasserstoff vereinigen kann. Weiteres über die Konstitution des Bromfenchons vgl. weiter unten unter Fencholensäuren. Ev. ist das Bromatom auch an das Brückenkohlenstoffatom gebunden.

Einwirkung der Halogenwasserstoffverbindungen auf Fenchon. Das Fenchon ist außerordentlich beständig gegen konzentrierteste Salzsäure; es löst sich in ihr auf und kann aus der Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden werden. — Durch Einwirkung von PCl_5 auf Fenchon erhielten Gardner und Cockburn (Soc. **71**, 1156), indem sie 50 g Fenchon mit 200 g PCl_5 mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließen und das Reaktionsprodukt schließlich auf Eis gossen, 7 g eines Öles, welches hauptsächlich aus Chlorfenchenphosphonsäure $C_{10}H_{14}ClPO(OH)_2$ bestand; Smp. 196°, $[\alpha]_D$ = 7° 56'. Die Säure ist zweibasisch. Dagegen war mehr als die Hälfte des Fenchons vom PCl_5 nicht angegriffen worden. Nach Entfernung der Phosphonsäure und des Fenchons blieb ein höher siedendes Öl übrig, das Chlorfenchen $C_{10}H_{15}Cl$: Sdp.$_{20}$ = 120—125°. In einer zweiten Abhandlung (Soc. **73**, 704; Proc. 1897/98, Nr. **197**, 150) berichten G. und C. über α- und β-Chlorfenchenhydrochlorid. 50 g Fenchon wurden mit 200 g PCl_5 in einer verschlossenen

Flasche bei 35—40° 6 Wochen lang aufbewahrt und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Nach Entfernung der Chlorfenchenphosphonsäure usw. wurden im Vakuum 2 Fraktionen, 1. Sdp. 85—90°, 2. Sdp. 105—110°, erhalten; erstere bestand aus Chlorfenchen (vgl. Originalarbeit) und dieses zeigte den $Sdp._{16}$ = 80—83°, $Sdp._{760}$ = 190—192°. Die aus den beiden vermuteten Hydrochloriden gewonnenen Chlorfenchene unterscheiden sich sehr wenig, α-Mod. Smp. 76—78°, Sdp. 189—191°, $[\alpha]_D = + 38{,}57°$, β-Mod. Smp. 89—90°, Sdp. 190—192°, $[\alpha]_D = + 35{,}92°$; wahrscheinlich beide identisch. Gegenüber $KMnO_4$ und Br verhält sich das Chlorfenchen wie eine gesättigte Verbindung. Bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf β-Fenchenhydrochlorid entsteht ein bei 180—240° übergehendes Öl, welches aber weder Carvenon, noch eine analoge Substanz zu enthalten scheint.

Das Chlor-bromfenchen $C_{10}H_{14}ClBr$ zeigt: $Sdp._{11}$ = 113—114°, $d_{16} = 1{,}38039$, $[\alpha]_D = - 8{,}42°$.

Dem Chlorfenchen könnte man, da es eine gesättigte Verbindung ist, folgende Konstitution geben:



Verhalten der wasseranlagernden und -abspaltenden Mittel gegen Fenchon. Der Kampfer liefert bei der Wasseranlagerung und -abspaltung je nach dem Einwirkungsmittel (P_2O_5, $ZnCl_2$, H_2SO_4 usw.) p- und m-Cymol, Carvenon, 4-Acetyl-1,2-xylol usw.; Fenchon liefert analog behandelt unter anderem

m-Cymol. Wallach (A. **275**, 157) behandelte Fenchon mit der dreifachen Menge P_2O_5 und erwärmte das Gemisch im Paraffinbade; hauptsächlich entstand m-Cymol: $d_{20} = 0{,}862$, $n_D = 1{,}49222$, Sdp. 175—176°. Es lieferte eine Oxypropylbenzoesäure vom Smp. 123—124°, ferner m-Toluylsäure (vgl. auch Kelbe, A. **210**, 1 und Wallach, A. **284**, 324).

4-Acetyl-1,2-xylol. Marsh (Proc. **15**, 196; Soc. **75** [1899], 1058) erhält bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Fenchon dieses Methylketon und ist der Ansicht, daß sich die Umwandlung des Kampfers und Fenchons in dieses Keton mit den für den Kampfer und für Fenchon angenommenen Formeln nicht vereinigen lasse. — Wallach (A. **315**, 295) sucht diesen Einwurf von Marsh zu entkräften, indem er darauf hinweist, daß die Schwefelsäure 1. aufspaltend, 2. umlagernd, 3. oxydierend wirke. Es ist ohne weiteres klar, daß diese Reaktion weder beim Kampfer, noch beim Fenchon eine einfache ist und daß Wanderungen von Methylgruppen eintreten müssen.

Oxydation des Fenchons. Das Fenchon ist zuerst von Wallach (A. **263**, 134) der Oxydation mittels Kaliumpermanganat unterworfen

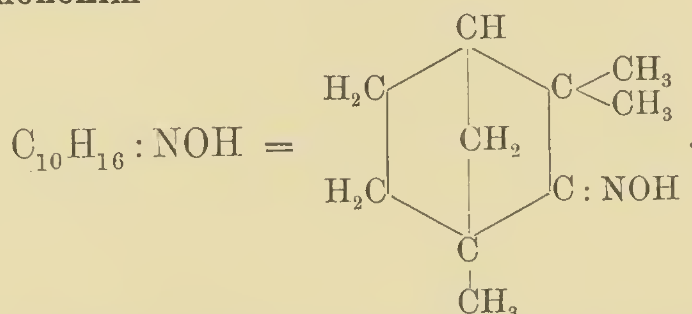
worden, wobei der Genannte als Oxydationsprodukte Dimethylmalonsäure $HOOC-C(CH_3)_2-COOH$ vom Smp. 188—189°, Essig- und Malonsäure erhielt.

Gardner und Cockburn (Proc. 1897/98, Nr. **197**, 151; Soc. **73**, 708) oxydieren Fenchon mit konz. HNO_3 6 Tage lang auf dem Wasserbade und erhalten neben Isobuttersäure 30% Dimethyltricarballylsäure (Smp. 152°), 4% Dimethylmalonsäure (Smp. 190°) und 1—1,5% Isokampforonsäure (Smp. 163—164°); ferner entstand bei dieser Oxydation wahrscheinlich ein Nitrofenchon: $Sdp._{14}$ = 146—151°.

Semmler (Chem. Zeit. 1905, Nr. 103) erhält bei der Oxydation Produkte, aus deren Konstitution sowie aus anderen Gründen er die neue Fenchonformel folgert. —

Verhalten des Fenchons gegen Stickstoffabkömmlinge. Ammoniak reagiert nicht direkt mit dem Fenchon unter Bildung des Fenchonimins, sondern letzteres entsteht aus dem Fenchonoxim.

Fenchonoxim

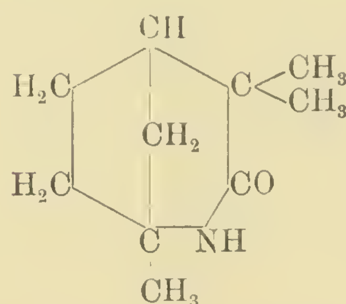


Wallach (A. **259**, 326) stellt zuerst das Fenchonoxim dar und gibt dafür zunächst den Smp. 148—149° an, monoklin. Das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}$-NOH·HCl schmilzt bei 118—119°. — W. (A. **263**, 136) beobachtet dann den höheren Smp. 164—165°. Es ist charakteristisch, daß das Fenchonoxim höher schmilzt als das Kampferoxim, während sonst die Fenchonderivate einen niedrigeren Smp. zeigen als die Kampferverbindungen. Das Fenchonoxim siedet gegen 240°, es ist, aus dem d-Fenchon dargestellt, wie dieses rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +65{,}94°$. — Binz (A. **276**, 318) beobachtete $[\alpha]_D = +52{,}44°$ (1 g in 40 g Essigäther). — Das Oxim aus l-Fenchon (W., A. **272**, 104) ist in seinem Habitus vom d-Fenchonoxim nicht zu unterscheiden; Smp. 161°, $[\alpha]_D = -48°$. — Über die Darstellung des Oxims s. auch Rimini (G. **26**, II, 504; C. **1897**, I, 416) und W. (A. **315**, 278 Anm.). Für i-Fenchonoxim, aus l- und d-Fenchonoxim, fand W. (A. **272**, 107) den Smp. 158—160°, während die Komponenten bei 160—161° schmolzen; das Aussehen der Kristalle unterscheidet sich aber von demjenigen der aktiven Oxime. — Bertram und Helle (J. pr. II, **61**, 305) geben den Smp. des Fenchonoxims zu 164—165° an.

Fenchonisoxime. Unter diesem Namen sind von Wallach usw. verschiedene Verbindungen beschrieben worden, die ganz verschiedene chemische Struktur besitzen. Vor allen Dingen gehören hierher die Amide der ungesättigten Fencholensäuren, die dieselbe Bruttoformel haben

wie das Fenchonoxim. WALLACH beschrieb (A. **259**, 329; A. **269**, 332) ein solches α-Fenchonisoxim aus Fenchonitril und KOH vom Smp. 113 bis 114°, das ein Amid einer Fencholensäure ist; ferner ein

β-Isofenchonoxim



Dieses β-Oxim gewinnt W. aus dem α-Oxim, dem Fencholensäureamid, indem er letzteres einige Stunden lang mit verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler kocht; wenn man die erkaltete Lösung mit Kalilauge neutralisiert, fällt das β-Oxim vom Smp. 137° aus; es besitzt ausgeprägt basischen Charakter, beim Erwärmen mit P_2O_5 wird ein Öl gebildet, „das mit Fenchonitril identisch zu sein scheint". Eine Lösung des β-Isoxims entfärbt Brom nicht, während eine Eisessiglösung des α-Isoxims (Fencholensäureamids) Brom aufnimmt. Durch Oxydation des β-Isoxims mit $KMnO_4$ wurde Dimethylmalonsäure erhalten. — WALLACH (A. **284**, 333) berichtet alsdann weiterhin über α- und β-Isofenchonoxim und konstatiert, daß das bei 113—114° schmelzende α-Fenchonisoxim ein Fencholensäureamid darstellt, da es mit P_2O_5 Fenchonitril gibt. Das α-Oxim wurde auch gewonnen, als fencholensaures Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden lang auf 205—210° erhitzt wurde. Das β-Isofenchonoxim ist aber kein Säureamid, wenn es auch mit P_2O_5 Fenchonitril liefert. Das Chlorhydrat $C_{10}H_{17}ON \cdot HCl$ schmilzt bei 149°. W. ist der Meinung, „daß das β-Oxim ein Laktam oder eine dem Carbostyril vergleichbare Verbindung sein muß". — Das i-β-Isoxim (W., A. **272**, 108) schmilzt bei 160—161°, während die akt. Modifikation bei 137° schmelzen.

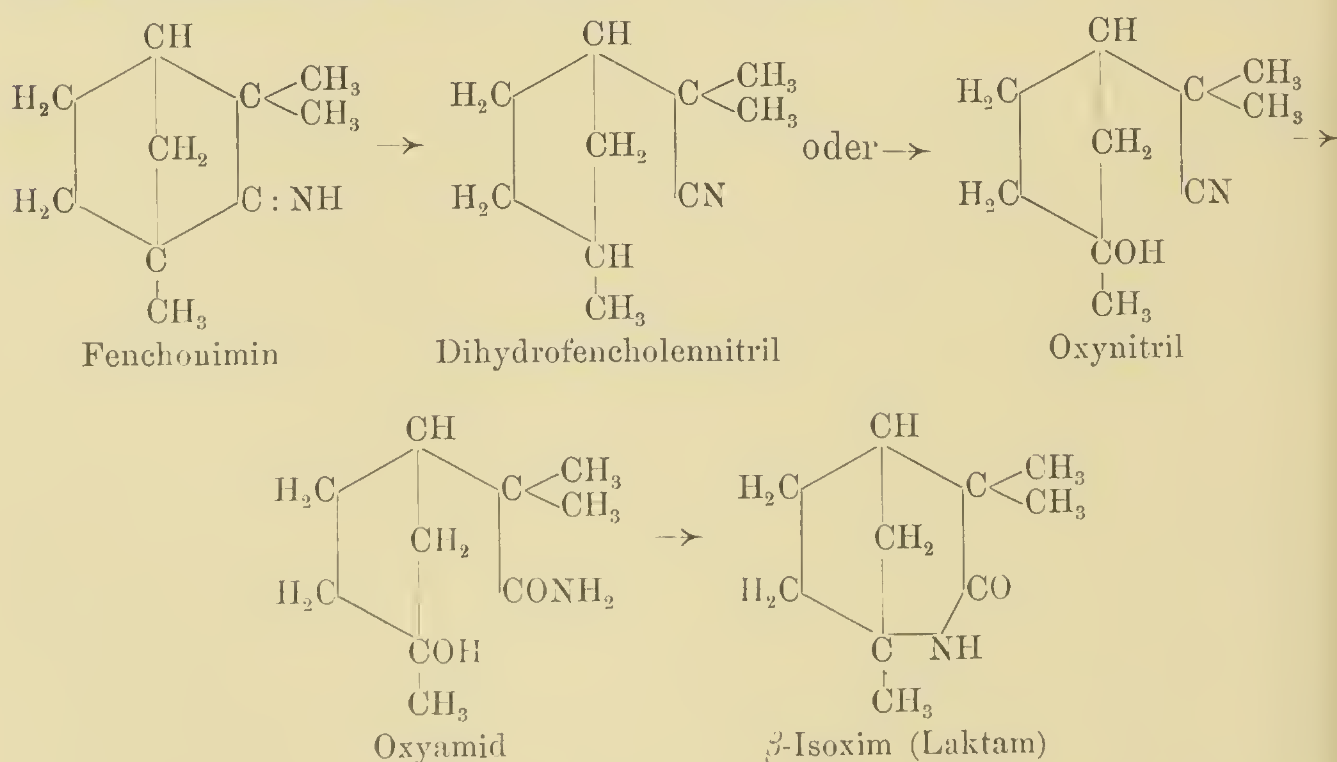
W. (A. **272**, 104) stellte aus dem l-Fenchonoxim ein l-α-Isoxim vom Smp. 114—115° dar, das also ebenfalls ein Amid sein muß; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ließ sich das α-Isoxim glatt in das β-Isoxim vom Smp. 136—137° überführen. W. betont, daß das α- und das β-Isofenchonoxim das Licht in derselben Richtung ablenken wie das Fenchonoxim, aus dem sie dargestellt werden, nur daß sie schwächer drehen. Dagegen scheinen das α- und β-Isoxim sich bezüglich der Intensität der Drehung nicht merklich zu unterscheiden. — Das i-α-Isoxim (W., A. **272**, 108) schmilzt bei 98—99°, während die aktiven Komponenten bei 113—114° schmelzen.

COCKBURN (C. **1899**, I, 1195; C. **1899**, II, 115) zeigt im Gegensatz zu WALLACH, daß es zwei Fencholensäurenitrile und -säuren gibt; beim Verseifen des Rohnitrils mit alkohol. Kali scheidet sich das α-Fencholensäureamid aus, das identisch ist mit dem α-Isoxim, während das β-Fencholensäureamid leichter verseift wird, aus β-fencholensaurem Ammonium durch Erhitzen gewonnen werden kann und den Smp. 86,5—87,5° zeigt.

WALLACH und v. WESTPHALEN (C. **1899**, II, 1053) berichten ebenfalls, daß das eine Fencholensäureamid den Smp. 113—114° hat und identisch ist mit dem *α*-Isoxim, während ein zweites Fencholensäureamid bei 85—86° schmilzt und eine zweite Fencholensäure vom Smp. 70° liefert.

W. (A. **315** [1901], 278) kommt auf die verschiedenen Amide zurück und zeigt, daß das Rohnitril aus Fenchonoxim beim Erwärmen mit einer molekularen Menge Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade nur zum Teil in die Säure umgewandelt wird; diese Säure ist fest, schmilzt bei 68—70° und wird als *β*-Säure bezeichnet, während das Nitril der *α*-Säure nur bis zum Amid vom Smp. 113—114° verseift wird. Die *α*-Säure entsteht aus dem Rohnitril in ganz überwiegender Menge. Den Smp. für das Amid der *β*-Säure fand WALLACH nach dem Umkristallisieren bei 85—86°.

MAHLA (B. **34** [1901], 3777) berichtet über Umlagerungen und Oxydation des Fenchimins durch Luftsauerstoff und erhält dabei verschiedene Substanzen, unter anderem auch das Dihydrofencholensäurelaktam $C_{10}H_{17}ON$ vom Smp. 136—137°, welches nach ihm identisch ist mit WALLACHS *β*-Fenchonisoxim. M. erhält dieses Laktam aus dem Oxydihydrofencholenamid beim Behandeln mit verd. Salzsäure. Das Oxydihydrofencholenamid war durch Verseifen des Oxydihydrofenchonitrils erhalten worden, das neben einem hydrierten Nitril durch Einleiten von trockner Luft in erhitztes Fenchenimin gebildet war. Wir haben ev. folgende Übergänge:



Es ist jedoch nicht erwiesen, daß diese Verbindungen $C_{10}H_{17}ON$ vom Smp. 137° wirklich identisch sind.

Fenchonitrile $C_{10}H_{15}N$. (Über die Konstitution vgl. unten Fencholensäure.) WALLACH (A. **259**, 328) beschreibt das Anhydrid aus Fenchonoxim, das er aus diesem Fenchonoxim durch schwaches Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erhält: Sdp. 217—219°. Gleichzeitig behandelt er das Nitril mit alkohol. Kalilauge und findet, daß es sich bedeutend schwerer

verseift als das Kampferoximanhydrid; W. erhält zunächst das Amid vom Smp. 113—114°. — W. (A. **263**, 137) kommt auf das Nitril zurück und findet Sdp. 217—218°, $d_{20} = 0{,}898$, $n_D = 1{,}46108$, $[\alpha]_D = + 43{,}31°$ (dargestellt aus d-Fenchon) es sei ungesättigt und verbinde sich mit HBr und HJ zu $C_{10}H_{15}N \cdot HBr$ und $C_{10}H_{15}N \cdot HJ$. — In der nächsten Abhandlung (A. **269**, 329) gibt W. den Smp. des Bromhydrats zu 60°, jenen des Jodhydrats zu 54—55° und den des Chlorhydrats $C_9H_{15}CN \cdot HCl$ zu 57 bis 58° an. W. kommt zu dem Schluß, daß im Fenchonitril wie im Kampfonitril eine doppelte Bindung vorhanden ist:

	Fenchonitril	Kampfonitril
Siedepunkt	217—218°	226—227°
d_{20}	0,898	0,910
$n_{D_{20}}$	1,46108	1,46648

Cockburn (Proc. **15**, 106; C. **1899**, I, 1195) findet alsdann, daß bei der Behandlung von Fenchonoxim mit verd. Schwefelsäure zwei isomere Nitrile entstehen. Das β-Nitril geht bei der Verseifung in eine Fencholensäure vom Smp. 72—73° über, während das α-Nitril sehr beständig ist und erst bei andauernder Verseifung eine Säure gibt. — In der nächsten Abhandlung (Soc. **75**, 501; C. **1899**, II, 115) gibt Cockburn an, daß das Gemisch der Fencholennitrile den Sdp. 214—219° zeigt, daß dagegen das reine α-Nitril bei 211—212°, das β-Nitril bei 217—219° siedet. Beim Verseifen des Rohnitrils mit alkohol. Kali wird fast nur das β-Nitril verseift. Das α-Fenchonitril entsteht auch aus dem α-Amid mittels P_2O_5: Sdp. = 211—212°, $d_{15,6} = 0{,}9136$, $[\alpha]_D = + 28{,}98°$ (in Alkohol). Das β-Fencholennitril entsteht auch aus dem β-Fencholenamid mittels P_2O_5: Sdp. = 217—219°, $d_{15,6} = 0{,}9203$, $[\alpha]_D = + 43{,}66°$ (in Alkohol).

Fencholensäuren $C_{10}H_{16}O_2$. Wallach (A. **259** [1890], 330) erhält durch Kochen mit alkohol. Kali aus dem Fencholennitril und ebenso aus dem α-Isoxim vom Smp. 113—114° eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Sdp. 257 bis 260°. — Alsdann bringt Wallach (A. **269** [1892], 334) einen Vergleich zwischen Fencholensäure und Kampfolensäure; es wird wiederum die schwere Verseifbarkeit des Nitrils wie auch des Amids vom Smp. 113—114° konstatiert. Die Fencholensäure siedet von 260—261°, $d_{16} = 1{,}0045$, $n_D = 1{,}4768$, M. R. = 47,24 (ber. $C_{10}H_{16}O_2|^{=}$ = 47,34), $k = 0{,}00100$; die Fencholensäure ist ungesättigt, sie liefert eine Hydrochlorfencholensäure $C_{10}H_{17}ClO_2$ vom Smp. 97—98°. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Fencholensäure und Destillation mit Natronkalk wurden indifferente Produkte gewonnen, die in weiten Intervallen siedeten und wahrscheinlich C_9H_{16} beigemengt enthielten. Durch Reduktion der Fencholensäure mittels Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschmelzrohr bei 180—200° erhielt W. einen Kohlenwasserstoff, der zwischen 141 und 142° siedete und der die Zusammensetzung C_9H_{18} oder $C_{10}H_{20}$ hatte: $d_{20} = 0{,}790$, $n_D = 1{,}43146$; er ist gesättigt. W. ist der Ansicht, daß der niedrige Siedepunkt für einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18} spricht. Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob nicht Verbindungen mit Fünfringen soviel

niedriger sieden wie solche mit Sechsringen, dem wahrscheinlich ist in dem Dihydrofencholen ein Fünfring anzunehmen. Auch durch analoge Reduktion des Fenchonitrils $C_{10}H_{15}N$ wurde ein gleicher Kohlenwasserstoff erhalten.

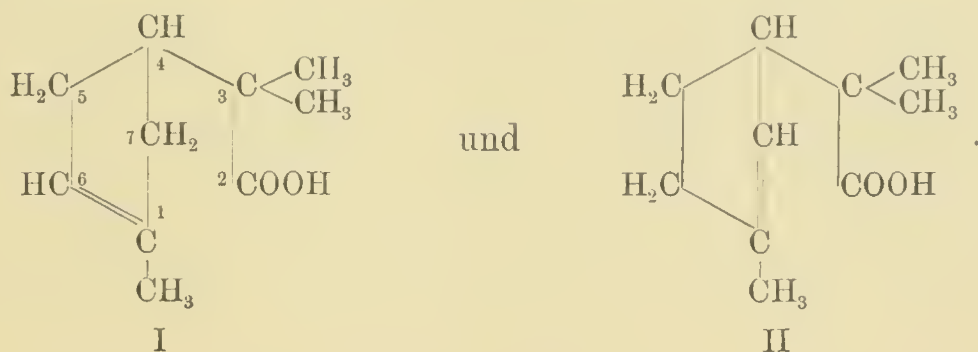
W. (A. **300**, 306) versuchte Isomere der Fencholensäure darzustellen. Zu diesem Zweck wurde Fencholensäure mit Methylalkohol und Salzsäure verestert; es entstand der Hydrochlorfencholensäuremethylester $C_{10}H_{16}ClO_2CH_3$: Sdp.$_{14}$ = 124—125°. Dieser Ester wurde mit Natriummethylat gekocht, dabei der Fencholensäuremethylester $C_{11}H_{18}O_2$ gewonnen: Sdp.$_{13}$ = 97—98°; er besitzt angenehmen, geraniumartigen Geruch. Bei der Entchlorung des Esters wurde ein nicht unerheblicher Teil verseift; das aus ihm dargestellte Amid siedete unter 13 mm Druck bei ca. 170° und schmolz zunächst bei 70—71°, nach dem Umkristallisieren bei 76—77°, allmählich aber konnte der Smp. auf 98—99° erhöht werden. W. hält das Amid für chemisch nicht verschieden von dem bei 113—114° schmelzenden. W. erhält ferner (a. a. O., S. 312) durch Behandlung der Fencholensäure mit alkalischer Bromlösung ein Lakton $C_{10}H_{15}BrO_2$ vom Smp. 56°.

Cockburn (Proc. **15**, 106; C. **1899**, I, 1195) zeigt, daß das Fencholennitril aus zwei Nitrilen besteht und daß durch Verseifung des β-Nitrils eine Fencholensäure vom Smp. 72—73° und vom Sdp. 259—260° entsteht, während das α-Nitril bei andauernder Verseifung die α-Fencholensäure liefert, die flüssig ist und den Sdp. 254—256° zeigt. C. (Soc. **75**, 501) kommt auf diese Säuren zurück und findet für α-Fencholensäure, die aus dem Amid vom Smp. 113—114° entsteht: Sdp.$_{12}$ = 136—138°, d_{16} = 1,0069, $[\alpha]_D = +30,73°$; die β-Fencholensäure schmilzt bei 72—73°, Sdp.$_{12}$ = 140,5—141,5°, $[\alpha]_D = +19,64°$ (alkohol. Lösung). Beide Säuren sind ungesättigt und entfärben Brom in Petrolätherlösung unter Bromwasserstoffentwicklung, indem sich aus der festen Säure eine Verbindung $C_{10}H_{17}BrO_2$ vom Smp. 80—81° bildet, während die flüssige Säure beim Erhitzen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure eine Verbindung vom Smp. 96—100° liefert. — Schließlich berichten Wallach und v. Westphalen (C. **1899**, II, 1053), daß zwei Modifikationen der Fencholensäure existieren, von denen die eine ein Amid vom Smp. 113 bis 114°, die andere (Smp. 70°) ein Amid vom Smp. 85—86° gibt. — W. (A. **315**, 277) zeigt ebenfalls, daß die β-Fencholensäure schneller durch Verseifen ihres Nitrils entsteht und daß ihr Amid bei 85—86° schmilzt (vgl. oben), während das Amid der gewöhnlichen Fencholensäure bei 113 bis 114° schmilzt. Die α-Säure entspricht also dem Amid vom Smp. 113—114° und ist flüssig, ihr Nitril und ihr Amid verseifen sich schwer; die β-Fencholensäure ist fest, ihr Nitril und ihr Amid verseifen sich etwas leichter.

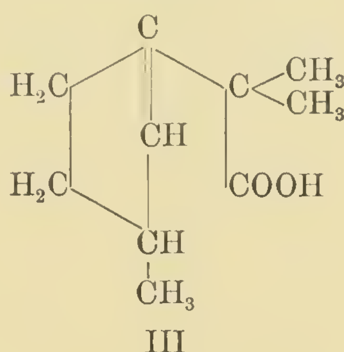
Czerny (B. **33**, 2287) erhielt durch Behandlung des Bromfenchons mit Kalilauge ebenfalls Fencholensäure (vgl. oben Bromfenchon).

Zur näheren Konstitution der Fencholensäuren usw. ist zu bemerken, daß bis zu den Untersuchungen Semmlers über das Fenchon nichts bekannt

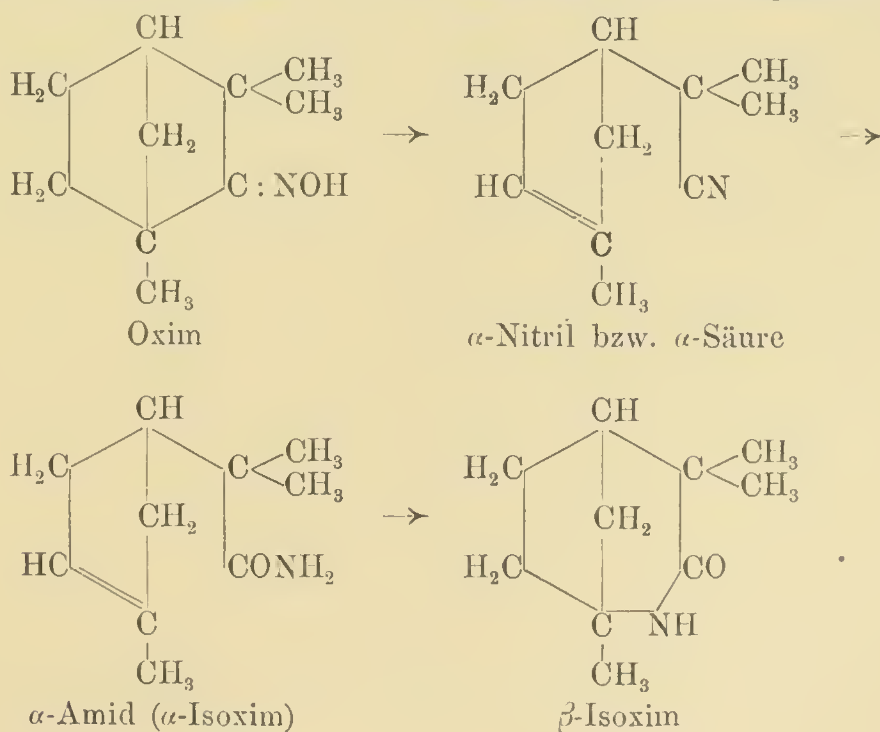
war; man kann annehmen, daß sich analog dem Übergang vom Kampferoxim in die α-Kampfolensäure eine Fencholensäure I bilden müßte, jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß gleichzeitig auch eine Fencholensäure II entsteht:



Eine Kampfolensäure von der Formel II ist nicht denkbar, da das eine Kohlenstoffatom 7 in der α-Kampfolensäure dimethyliert ist; es ist auch nicht ausgeschlossen, daß außerdem eine Fencholensäure III:



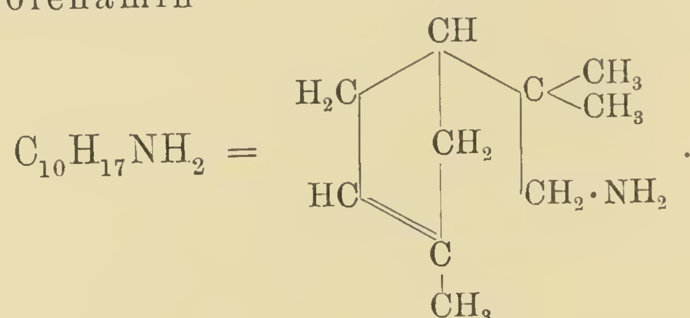
existiert, die der β-Kampfolensäure in gewisser Beziehung entsprechen würde; aber während bei dem Übergang der α- in die β-Kampfolensäure Pinakolinumlagerung statthat, wäre dies bei einer Bildung der Fencholensäure III nicht nötig. Welche von diesen Formeln für die α- oder β-Fencholensäure zutrifft, ist nicht entschieden. Nehmen wir für die α-Fencholensäure Formel I an, so hätten wir für das Nitril usw. folgende Übergänge:



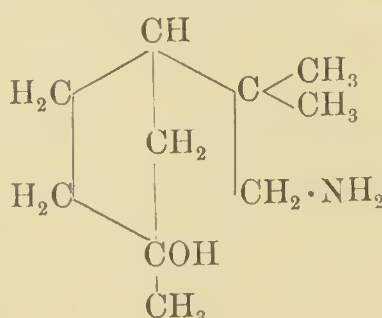
Liegt der α-Fencholensäure Formel II bzw. Formel III zugrunde, so ändern sich natürlich auch die Formeln für die Derivate. Daß auch noch andere Konstitutionsformeln mit anderer Lagerung der doppelten Bindung im Fünfring möglich sind bzw. einer der Fencholensäuren zukommen können, ist ohne weiteres ersichtlich. Die schwere Verseifbarkeit der Fencholennitrile erklärt sich sehr gut aus der Konstitution nach der Semmlerschen Fenchonformel, da der Nitrilgruppe ein dimethyliertes Kohlenstoffatom benachbart steht, und derartig konstituierte Nitrile pflegen sich schwer zu verseifen; danach möchte man fast annehmen, daß der β-Fencholensäure eine ganz andere Konstitution zukäme als der α-Fencholensäure, da sich das β-Nitril leichter verseifen läßt und die β-Fencholensäure auch einen verhältnismäßig hohen Smp. hat.

Reduktionsprodukte des Fenchonitrils und des α-Fencholenamids (α-Isoxims).

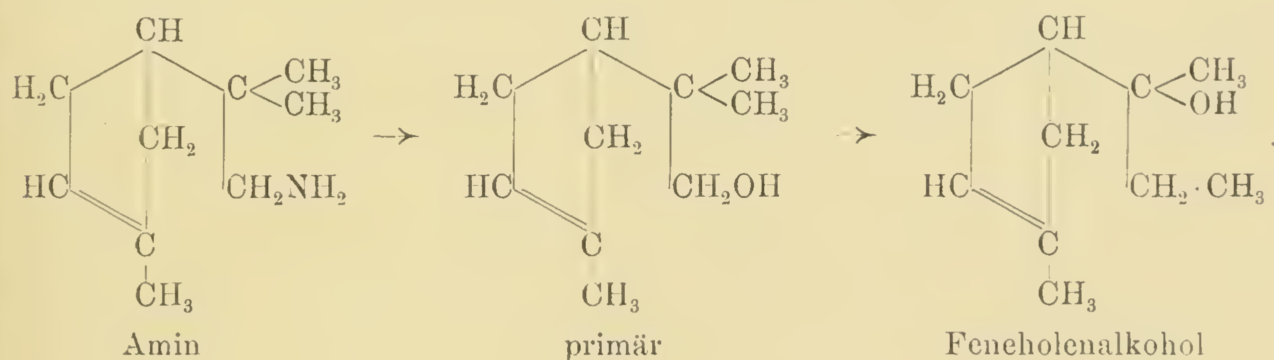
Fencholenamin



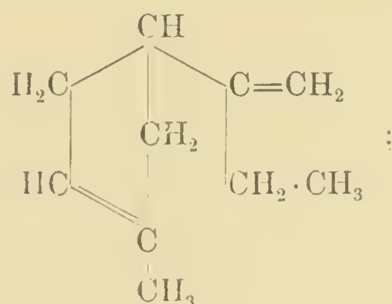
Wallach (A. **263**, 138) reduziert das Rohfenchonitril mit Natrium und Alkohol und erhält dabei eine Base, die in der Hauptsache zwischen 240 und 250° übergeht und ungesättigt ist. W. und Jenckel (A. **269**, 369) studieren die Reaktionsprodukte weiter und erhalten aus ihnen drei Fraktionen: Sdp.$_{21-24}$: 1. 110—115°, 2. 116—147°, 3. 147—148°; die erste Fraktion ist die größte, die letzte ziemlich gering. Aus der ersten Fraktion wird eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$ vom Sdp. 205° erhalten; ihr Nitrat $C_{10}H_{19}N \cdot NO_3H$ bildet prachtvolle Kristalle, das Sulfat $(C_{10}H_{17}NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ ist schwerlöslich. Die Base $C_{10}H_{17}NH_2$ ist ungesättigt und bildet das Salz $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot 2\,HCl$; das Benzoylfencholenamin $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_6H_5$ schmilzt bei 88—89°, das Acetylfencholenamin $C_{10}H_{17}NH \cdot COCH_3$ hat den Sdp.$_{21}$ = 180°, das Furfurylidenfencholenamin $C_{10}H_{17}N \cdot C_5H_4O$ den Sdp.$_{16}$ = 167°. Das Fencholenamin gleicht ganz dem Kampfylamin. — Die hochsiedende Base aus Fenchonitril, Sdp.$_{21}$ = 148°, dürfte die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}N \cdot H_2O$ haben. W. (A. **300**, 310) benutzt zur Trennung des Fencholenamins von dem Oxydihydrofencholenamin die verschiedene Löslichkeit ihrer Oxalate. Der Oxybase gebe ich vorläufig die Formel:



— Fencholenalkohol $C_{10}H_{17}OH$ erhält man aus dem Fencholenamin mittels salpetriger Säure; er entsteht neben einem niedriger siedenden Kohlenwasserstoff (Fenchelen, s. unten) als Hauptprodukt, hat $Sdp._{17} = 96^0$, $d_{20} = 0{,}8989$, $n_D = 1{,}4739$ (s. unten) und erinnert im Geruch an Terpineol. Chromsäurelösung greift ihn schwer an, während W. hoffte, hierbei zur Fencholensäure zu gelangen, so daß es ihm zweifelhaft erscheint, ob wirklich ein primärer Alkohol vorliegt, der dem Fencholenamin entspricht. — W. (A. **300**, 309) kommt auf diesen Alkohol zurück. 10 g ganz reines Fencholenaminoxalat werden in 30—40 g H_2O suspendiert und mit einer konz. Lösung von 6 g Natriumnitrit versetzt; es scheidet sich ein gelblicher fester Körper ab, der sich unter Gasentwicklung beim Erwärmen in ein Öl verwandelt, das mit Wasserdampf abgetrieben wird usw.; es werden zwei Fraktionen erhalten, von denen die erste einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Fenchelen), die zweite, größere, den Fencholenalkohol enthält. Der Fencholenalkohol hat $Sdp._{20} = 94—96^0$, $d = 0{,}922$, $n_D = 1{,}47321$, gibt beim Erwärmen mit Säuren kein Fenchenol (vgl. unten) und widersteht Oxydationsmitteln, scheint also ein tertiärer zu sein. Man kann nach der SEMMLERschen Fenchonformel annehmen, daß folgender Übergang statthat:

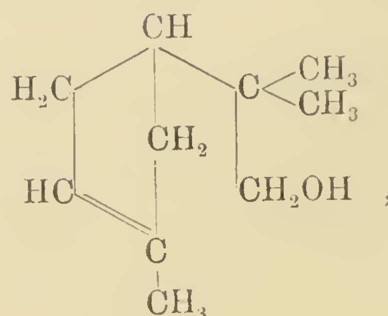


Wir haben alsdann dieselbe Umlagerung wie bei dem Amin $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus dem mit HNO_2 das Amylenhydrat $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entsteht. — Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, den WALLACH Fenchelen nennt, siedet unter 20 mm Druck bei 66—70°, unter gewöhnlichem Druck bei 175—178° und hat $d_{20} = 0{,}842$, $n_D = 1{,}47439$, M. R. = 45,43 (ber. für $C_{10}H_{16}|^{\overline{2}}$ = 45,24). Ich gebe dem Fenchelen entsprechend der Konstitution des Fencholenalkohols folgende Formel:



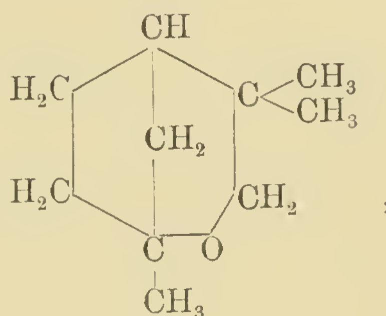
selbstverständlich kann die Wasserabspaltung auch nach der Äthylgruppe bzw. nach dem tertiären CH hin stattfinden.

Der Isofencholenalkohol $C_{10}H_{18}O$, für den ich folgende Konstitution vermute:



entsteht nach WALLACH (A. **284**, 336) durch Reduktion von Fencholensäureamid (α-Isofenchonoxim) vom Smp. 113—114° mit Na und Alkohol, wobei sich Fencholensäure, Fencholenamin und Isofencholenalkohol bilden. Fencholensäure entsteht natürlich dadurch, daß das Amid Wasser aufnimmt, das Fencholenamin, indem aus dem Amid Wasser abgespalten wird unter Bildung des Nitrils, das seinerseits durch Reduktion in Fencholenamin übergeht. Der Isofencholenalkohol siedet konstant bei 218° und besitzt $d_{20} = 0,927$, $n_D = 1,476$, M. R. = 47,04 (ber. für $C_{10}H_{17}OH⌈ = 47,15$); konz. H_2SO_4 färbt eine Eisessiglösung des Alkohols intensiv rot, $KMnO_4$ greift ihn sofort an, dagegen ist er auffallend beständig gegen Chromsäure. Durch verd. Säuren wird der Alkohol in

Fenchenol $C_{10}H_{18}O$, dem ich folgende Konstitutionsformel zuerteile:



verwandelt; Sdp. konstant bei 183—184°, $d_{20} = 0,925$, $n_D = 1,46108$, M. R. = 45,69 (ber. für gesätt. Oxyd $C_{10}H_{18}O = 45,61$). Die Verbindung reagiert mit Hydroxylamin nicht, ist „abgesehen von ihrem etwas höheren Siedepunkt, vom Cineol gar nicht zu unterscheiden", verbindet sich aber mit Halogenwasserstoffsäuren. — Über das Fenchenol vgl. auch SEMMLER, B. **39** [1906], 2854.

Die Beständigkeit des Isofenchylalkohols gegen Chromsäure erkläre ich dadurch, daß auch letztere schon den Alkohol in das Oxyd überführt. —

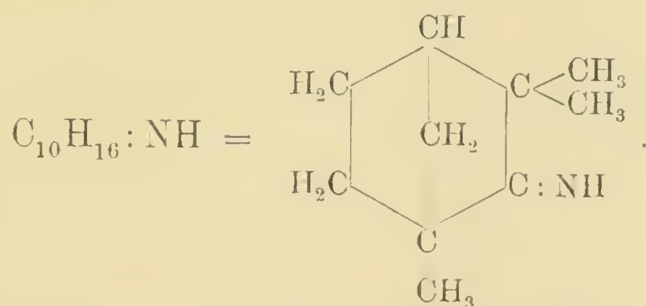
Zur Erklärung der Bildung des Isofencholenlalkohols aus dem α-Fencholensäureamid erwähnt W. (A. **300**, 308), daß dieser Vorgang bisher zwar der Analogie ermangelt, daß aber das vorliegende Säureamid so schwer verseifbar ist, daß der naszierende Wasserstoff die Verbindung angreift, bevor sie hydrolysiert ist, während andere Amine sich früher spalten, ehe der naszierende Wasserstoff angreifen kann; jedoch kann man nach W. bei leicht spaltbaren Amiden den Geruch nach Alkohol, z. B. beim Benzamid jenen des Benzylalkohols, wahrnehmen. — Der durch Reduktion des Fencholennitrils oben gewonnene Fencholenalkohol ist nicht

identisch mit diesem Isofencholenalkohol, da er nicht, obwohl ebenfalls beständig gegen Chromsäure, in das Oxyd $C_{10}H_{18}O$ invertierbar ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchonoxim: Pernitrosofenchonoxim, Fenchonnitrimin $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Nach Rimini (G. **26**, II, 502; C. **1897**, I, 416; vgl. auch Angeli und Rimini, C. **1895**, I, 1170) erhält man die Pernitrosoverbindung, wenn man 5 g Fenchonoxim in 20 ccm reiner Salzsäure und 100 ccm Wasser löst und mit einer konz. Lösung von 5 g Natriumnitrit versetzt; es schmilzt bei 66—67°, liefert mit konz. alkohol. Kalilauge Stickoxyd und Fenchon, mit kaltem alkohol. NH_3 aber Isopernitrosofenchon $C_{10}H_{16}O_2N$ vom Smp. 88°. Durch Einwirkung von NH_2OH auf Pernitrosofenchon entsteht Fenchonoxim. Sowohl Pernitrosofenchon, als auch Isopernitrosofenchon liefern durch Einwirkung eiskalter konz. H_2SO_4 Isofenchon, welches identisch sei mit Isokampfer. Die Isopernitrosoverbindung entsteht auch bei der Behandlung der Pernitrosoverbindung mit der theoretischen Menge von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat (R. A. L. V, **9**, I, 212).

Mahla und Tiemann (B. **29**, 2818) lassen ebenfalls salpetrige Säure auf Fenchonoxim einwirken. Hierbei scheidet sich das bei 152° schmelzende Fenchoniminnitrat ab, während die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$, das Fenchonnitrimin (Pernitrosofenchonoxim), in Lösung bleibt, aus der es in bei 58° schmelzenden Kristallen erhalten werden kann. Das Fenchonnitrimin unterscheidet sich vom Kampfenylnitramin (Pernitrosokampfer) dadurch, daß es bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge ein Kaliumsalz nicht liefert, sondern alsbald in Fenchonimin übergeht (dies würde sich aus der Semmlerschen Fenchonformel erklären lassen, da kein verfügbares Wasserstoffatom in der Nähe ist). Durch Jodwasserstoffsäure wird aus Fenchonnitrimin Fenchon regeneriert. M. und T. sind der Meinung, daß die Überführung des Fenchonnitrimins in Isokampfer noch nicht erwiesen ist, daß die in beiden Fällen entstehenden Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ sich doch noch irgendwie unterscheiden können.

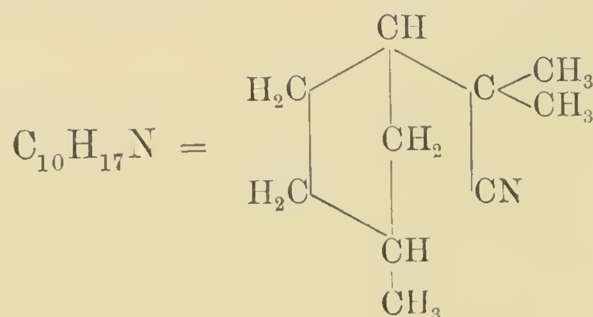
Fenchonimin



Mahla und Tiemann (B. **29**, 2818) und Mahla (B. **34**, 3777) erhalten diese Verbindung, als sie auf Fenchonoxim salpetrige Säure einwirken lassen, zugleich neben Fenchonnitrimin und Fenchoniminnitrat. Durch Behandlung mit 25%igem wäßrigem Ammoniak entsteht aus dem Fenchonnitrimin ebenfalls Fenchonimin: Sdp.$_{15}$ = 83°; $d_{11,5}$ = 0,9322, n_D = 1,47809, M. R. = 45,857 ($C_{10}H_{17}N$ verlangt 45,78), im Rohr auf 150° während 6 Stunden erhitzt erleidet es keine Veränderung, auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° bilden sich nur Spuren von Nitril, starke Base; das

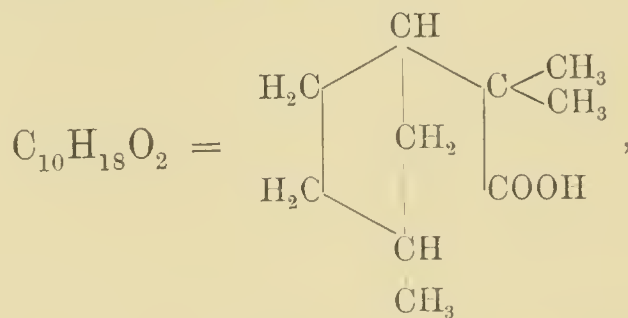
Pikrat $C_{16}H_{20}N_4O_7$ schmilzt bei 202°; das salzsaure Fenchonimin schmilzt bei 278°, das Methylfenchiminjodid $C_{11}H_{20}JN$ bildet schöne Kristalle. Durch Einleiten von Luft in erwärmtes reines Fenchonimin werden ganz ähnliche Erscheinungen hervorgerufen wie beim Kampferimin, indem sich ein Nitril und ein Oxynitril bilden.

Dihydrofenchonitril



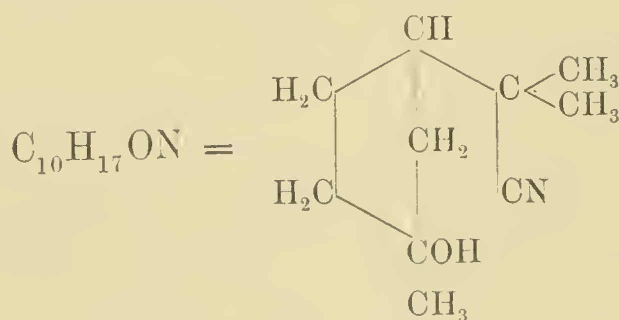
bildet sich aus dem Imin beim Durchsaugen von Luft, wenn die äußere Temperatur auf 105° gehalten wird; nach 36—48 Stunden ist alles Imin umgewandelt. Sdp.$_{23}$ = 98—104°, $d_{16,5}$ = 0,8951, n_D = 1.44743, M.R. = 45,15 ($C_{10}H_{17}N$ = 45,09); das Nitril dreht im 10 cm-Rohr 25° nach rechts, und ist nur schwer zu verseifen, wobei unter anderem das Dihydrofencholenamid $C_{10}H_{19}ON = C_8H_{10}\diagup C<^{CH_3}_{CH_3} \,|\, CONH_2$ entsteht, Smp. 130,5°; dieses läßt sich ebenfalls nur sehr schwer verseifen mit alkohol. Kali, während beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° während 6 Stunden totale Verseifung eintritt; dabei entsteht die

α-Dihydrofencholensäure



Sdp.$_{13}$ = 145 — 146°, d_{15} = 0,9816; sie polarisiert im 10 cm-Rohr = + 4.30°.

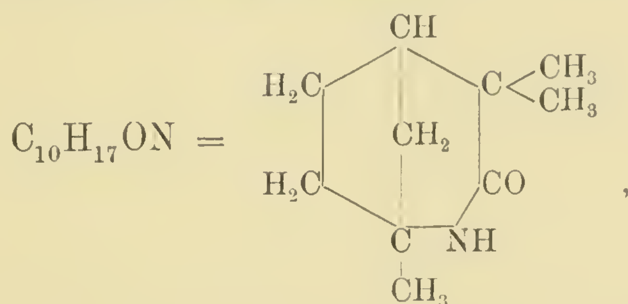
Das Oxydihydrofenchonitril



entsteht neben dem eben erwähnten hydrierten Nitril beim Einleiten von trockner Luft in erhitztes Fenchimin (40% Nitril, 35% Oxynitril. 15% verharzt), Sdp.$_{23}$ = 154°, d_{15} = 0,9792, n_D = 1,46464, polarisiert im 10 cm-Rohr — 8°; durch Verseifen entsteht daraus zunächst das

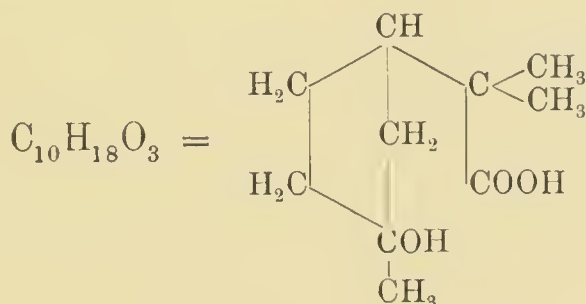
Oxydihydrofencholenamid $C_{10}H_{19}O_2N$, Smp. 78°. — In verdünnter Salzsäure löst sich das Oxydihydrofencholenamid; nach dem Eindampfen der Lösung scheidet sich das

Dihydrofencholensäurelaktam



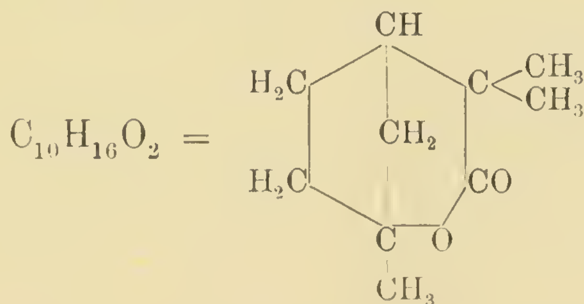
Smp. 136—137°, ab. Dieses Laktam ist ev. identisch mit dem β-Isofenchonoxim Wallachs (vgl. oben); es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß, da in saurer Lösung gearbeitet wird, eine Verschiebung in eine γ-Stellung usw. statthat.

Oxydihydrofencholensäure



bildet sich beim Verseifen des Oxydihydrofencholennitrils mit alkoholischer Kalilauge. Durch Wasserdampfdestillation wird diese Säure, die nicht flüchtig ist, von dem gleichzeitig entstehenden Lakton getrennt; Smp. 113—114°. „Die äußerst leichte Bildung von Lakton aus dieser Säure läßt mit Sicherheit darauf schließen, daß eine δ-Oxysäure vorliegt."

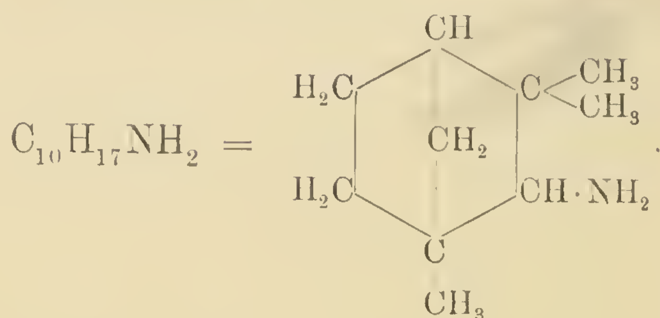
Das Lakton der Oxydihydrofencholensäure



bildet sich aus der in Freiheit gesetzten δ-Oxysäure beim Übersättigen der Verseifungsflüssigkeit des Oxydihydrofenchonitrils mit verd. Schwefelsäure; Smp. 72°, unlöslich in Natriumcarbonat, wird aber durch kaustisches Alkali beim längeren Kochen gelöst.

Zur Konstitution des Oxydihydrofenchonitrils und seiner Derivate ist zu bemerken, daß die Ringsprengung des Fenchonimins auch an dem dimethylierten C-Atom statthaben kann, so daß wir uns in der β-Fencholenreihe befinden.

Reduktion des Fenchonoxims. Fenchylamin:



Das Fenchylamin ist sowohl nach der allgemeinen Methode LEUCKARTS (B. **19**, 2131; **20**, 104) aus dem Fenchon mit Ammoniumformiat, als auch aus dem Oxim durch Reduktion mittels Na und Alkohol zu gewinnen. WALLACH (A. **264**, 140) stellt das Fenchylamin aus Fenchon und Ammoniumformiat dar und erhält hierbei zunächst die Formylverbindung des Fenchylamins $C_{10}H_{17}NH \cdot COH$ (Smp. 112°). Das Fenchylamin: Sdp. 195°, $d_{22} = 0{,}9095$, $[\alpha]_D = -24{,}63^0$ zieht aus der Luft energisch CO_2 an; es werden das Chlorhydrat, Platinsalz, Nitrat, Sulfat, die Acetyl- (Smp. 92°) und Benzylidenverbindung (Smp. 41,5°) dargestellt; mit salpetriger Säure entsteht aus dem Amin weder Fenchylalkohol, noch eine Diazoverbindung, sondern ein neutrales Öl.

W. (A. **269**, 358) kommt auf das Fenchylamin zurück und verbessert das Darstellungsverfahren, indem er je 5 g reines Fenchon mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumformiat 6 Stunden lang auf 220—230° erhitzt; das Fenchylaminnitrit $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HNO_2$ ist ein sehr beständiger Körper; das Monofenchylcarbamid $CO<^{NH_2}_{NH \cdot C_{10}H_{17}}$ schmilzt bei 170—171°; der Fenchylphenylsulfoharnstoff $CS<^{NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot C_{10}H_{17}}$ schmilzt bei 153 bis 154° und ist sehr charakteristisch für Fenchylamin; der Difenchylsulfoharnstoff $CS(NH \cdot C_{10}H_{17})_2$ schmilzt bei 210°; Benzoylfenchylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_6H_5$ schmilzt bei 130—135°; das Benzylfenchylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_2C_6H_5$ zeigt Sdp.$_{16}$ = 190—191°, das Nitrosobenzylfenchylamin $C_{10}H_{17}N<^{NO}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$ schmilzt bei 93°; das Oxybenzylidenfenchylamin $C_{10}H_{17}N:CHC_6H_4OH$ (aus Salicylaldehyd) schmilzt bei 95°; mit Chloral entsteht Formylfenchylamin; mit Acetessigester entsteht ein Kondensationsprodukt $C_{16}H_{27}O_2N$; das Difenchyloxamid $(CONHC_{10}H_{17})_2$ schmilzt bei 188°; auch das fenchylcarbaminsaure Fenchylamin $CO<^{NHC_{10}H_{17}}_{OH \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{17}}$ wurde dargestellt. Das Methylfenchylamin $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3$ siedet bei 201—202°, $d_{20,5} = 0{,}8950$, $n_D = 1{,}46988$, die Nitrosoverbindung dieses Methylfenchylamins $C_{10}H_{17}N \cdot (NO \cdot CH_3)$ schmilzt bei 52—53°.

WALLACH (A. **272**, 105) stellt alsdann das Fenchylamin aus l-Fenchonoxim dar; dieses Fenchylamin ist rechtsdrehend. Das aus ihm dargestellte Benzylidenfenchylamin $C_6H_5CH:N \cdot C_{10}H_{17}$ schmilzt bei 43° und zeigt

$[\alpha]_D = -62,1^0$; das o-Oxybenzylidenfenchylamin $C_6H_4(OH) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{17}$, Smp. 95°, ist ebenfalls linksdrehend; Phenylfenchylsulfoharnstoff $CS<\begin{smallmatrix} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_{10}H_{17} \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 153—154°. — Das i-Benzylidenfenchylamin ist flüssig, während die d- bzw. l-Mod. bei 42° schmelzen; das i-Oxybenzylidenfenchylamin schmilzt bei 64—65°, während die akt. Mod. bei 95° schmilzt; der i-Phenylfenchylsulfoharnstoff schmilzt bei 169—170°, während die akt. Mod. den Smp. 153—154° haben.

Wallach und Binz (A. **276**, 317; Ph. Ch. **12**, 723) und Binz (Diss., Gött. 1893) bringen weitere Mitteilungen über das Fenchylamin und dessen Derivate. Das d-Fenchonoxim liefert l-Fenchylamin, $[\alpha]_D = -24,89^0$; Formylfenchylamin, Smp. 114°, $[\alpha]_D = -36,95^0$; Acetylfenchylamin, Smp. 93—94°, $[\alpha]_D = 46.62^0$; Propionylfenchylamin, Smp. 123°, $[\alpha]_D = -53,16^0$; Butyrylfenchylamin, Smp. 77,5°, $[\alpha]_D = -53.1^0$; Benzylidenfenchylamin, Smp. 42°, $[\alpha]_D = +73,23^0$; o-Oxybenzylidenfenchylamin, Smp. 94°, $[\alpha]_D = +66,59^0$; p-Oxybenzylidenfenchylamin, Smp. 175°, $[\alpha]_D = +72,00^0$; o-Methoxybenzylidenfenchylamin, Smp. 56°, $[\alpha]_D = +58,98^0$; p-Methoxybenzylidenfenchylamin, Smp. 54—55°, $[\alpha]_D = +78,10^0$. Beim Übergang vom Fenchon in Fenchonoxim findet kein Drehungswechsel statt, dagegen vom Fenchonoxim in Fenchylamin. Die Drehungsrichtung des Fenchylamins bleibt bei der Ersetzung des Wasserstoffatoms durch ein Säureradikal unverändert, das Molekulardrehungsvermögen (a. a. O., S. 322) wächst proportional dem Molekulargewicht, eine gesetzmäßige Regelmäßigkeit läßt sich in diesem Anwachsen aber nicht erkennen. „Sobald beide Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch ein zweiwertiges Kohlenwasserstoffradikal Vertretung finden, schlägt die Drehungsrichtung der Base in das Gegenteil um usw."

Das Fenchonsemicarbazon $C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ erhielt zuerst Rimini (R. A. L., V, **9**, I, 213; G. **30** [1900], I, 600) bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der Pernitrosoverbindung aus Fenchonoxim mit der theoretischen Menge von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in der Wärme; Smp. 186—187°. — Wallach (Nachr. der K. Wiss. Gött. **1905**, I, 6) gewinnt das Semicarbazon direkt aus dem Fenchon: Man läßt 10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Na-acetat, in 20 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 10 g Fenchon in 50 ccm Alkohol gemischt mindestens zwei Wochen lang stehen und treibt alsdann mit Wasserdampf ab, wobei das Semicarbazon in einer Ausbeute von 40—50% des angewandten Fenchons zurück bleibt; Smp. 182—183°. Das razemische Gemisch von d- und l-Fenchonsemicarbazon schmilzt bei 172—173°.

Bei der Einwirkung von verd. Salpetersäure ($d = 1,1$) auf Fenchon bei 120—130° im Einschmelzrohr erhielt Konowalow, C. **1904**, I, 282 2 Nitrofenchone $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, aber in schlechter Ausbeute. Von diesen beiden Nitrofenchonen ist das eine Smp. 86—87°, ein sekundäres Produkt, und löst sich in Alkalien; durch Zinn und Salzsäure wird es zu einem Aminoderivat reduziert; daneben entsteht ein tertiäres Nitrofenchon

Fenchon.

Fenchenol

Fencholenalkohol

α-Fencholensäure (?)

Isofencholenalkohol

Fencholenamin

Fenchylamin

Bromfenchon (?)

Carbofenchonon

Amid. α-Isoxim

α-Fenchonitril [1]

Fenchonoxim

Fenchon

α-Fenchocarbonsäure

β-Fenchocarbonsäure

Oxydihydrofenchonitril (?) → Oxydihydrofencholensäure → Lakton

Dihydrofenchonitril → Dihydrofencholensäure

Dimethyltricarballylsäure → Dimethylmalonsäure

Fenchylchlorid[2] → Fenchen → intermediär → intermediär → Isofenchylalkohol → isomeres Fenchon → isomerer Isofenchylalkohol

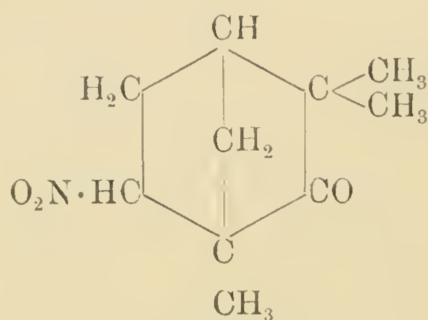
Isofenchen → intermediär

intermediär → m-Cymol

[1] Die Konstitution für die beiden Fenchonitrile ist beliebig gewählt worden; es ist noch zu entscheiden, welche Konstitution ihnen zukommt.

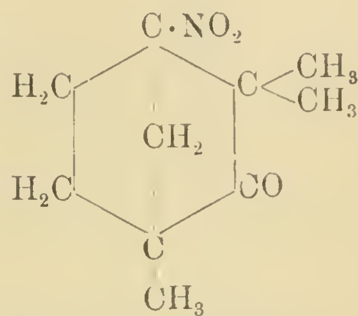
[2] Das Rohfenchylchlorid besteht zweifellos aus mehreren Chloriden, die sich zum Teil auch vom Isofenchen usw. ableiten.

Smp. 96,5—97,5°, das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure außer geringen Mengen einer Aminoverbindung ein Oxyfenchon $C_{10}H_{15}(OH)O$, $d_{25^0} = 1,0071$ liefert. Den beiden Nitrofenchonen kommen ev. folgende Konstitutionen zu:



sekundäres

und



tertiäres Nitrofenchon

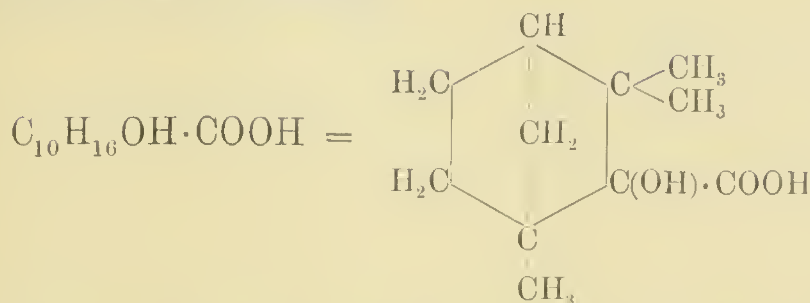
— Über das Nitrofenchon von Gardner und Cockburn vgl. C. **1899**, I, 285.

Verbindungen des Fenchons mit organischen Molekülen. Eine Verbindung mit Chloral stellte Tardy (Bl. III, **27**, 605) dar durch Mischen äquimolekularer Mengen von Fenchon und Chloral: Kristallmasse, Smp. 25—30°, die in 10%iger alkohol. Lösung 1,5° (50 mm-Rohr) dreht. — Auch mit Phenolen verbindet sich das Fenchon wie der Kampfer zu Molekularverbindungen; diese Reaktionen werden ebenfalls besonders von Tardy studiert. Die Verbindung mit Phenol dreht in 50 mm langer Schicht + 26,14°, die Verbindung mit Thymol in 50 mm langer Schicht +19,20°, die Verbindung mit α-Naphtol: Smp. 51°, die Verbindung mit β-Naphtol: Smp. 57°, die Verbindung mit Eugenol ist flüssig und dreht in 50 mm langer Schicht + 17,40°. T. beobachtet auch, daß Fenchon die Eigenschaft besitzt, Nitrocellulose zu lösen, indem ein Teil Nitrocellulose und zwei Teile Fenchon eine in Äther völlig lösliche gelatinöse Masse geben; Schießbaumwolle liefert mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von Fenchon eine kollodiumartige Masse.

Einwirkung von Metallen und ihren Verbindungen auf Fenchon.

Einwirkung von Natrium auf Fenchon. Läßt man metallisches Natrium auf Fenchon einwirken, so tritt Erwärmung und Braunfärbung ein (Wallach, A. **284**, 327); es bildet sich dabei eine feste Substanz, die nach W. wahrscheinlich Fenchonpinakon ist (vgl. Oddo, G. **1893**, II, 315 über Kampferpinakon). — Es ist jedoch zweifellos, daß sich primär eine Natriumfenchonverbindung bilden würde, wenn ein Wasserstoffatom neben der CO-Gruppe stände, das an eins der beiden Kohlenstoffatome gebunden ist, welche die CO-Gruppe tragen; es ist aber bisher nicht gelungen, eine derartige Natriumverbindung zu fassen. Fügt man jedoch zu Fenchon, das in trocknem Äther gelöst ist, Natriumdraht und leitet sofort trocknes CO_2 ein, so erhält man die

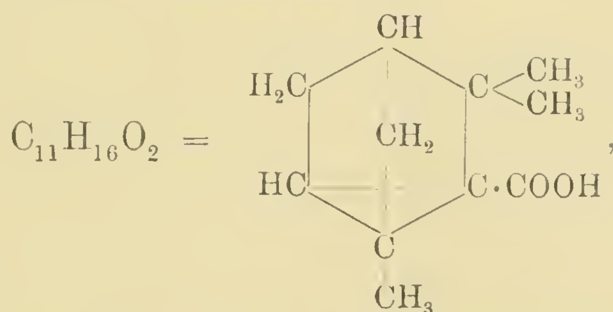
Fenchocarbonsäure



Diese Reaktion weicht also vollständig von jener des Kampfers ab, aus welchem eine α-Kampfocarbonsäure entsteht. Die Fenchocarbonsäure erhält man, wie angegeben, und zwar als Rohfenchocarbonsäure, die jedoch aus zwei Fenchocarbonsäuren besteht (vgl. auch WALLACH, C. **1898**, I, 575).

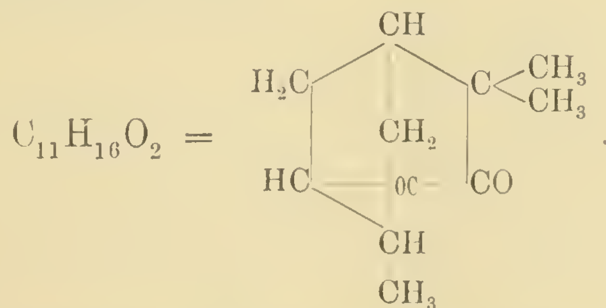
Die α-Fenchocarbonsäure (A. **300**, 297) schmilzt bei 141—142°, läßt sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren, $Sdp._{11}$ = 175°; ihr Bleisalz ist in Äther leicht löslich. Die α-Fenchocarbonsäure ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +11{,}28^0$ (in 4,5 %iger ätherischer Lösung); die razemische inaktive Mod. schmilzt bei 91—92°. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck spaltet die Säure nicht, wie man erwarten sollte, CO_2 ab unter Fenchylalkoholbildung, sondern es spaltet sich H_2O ab und es bildet sich die

Anhydrofenchocarbonsäure



Smp. 175°. Diese ist flüchtig mit Wasserdämpfen und siedet unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 275—277°; das anhydrofenchocarbonsaure Blei ist unlöslich in Äther. Die Säure wird durch Kaliumpermanganat nur sehr langsam angegriffen, erscheint also gesättigt, dagegen wurde durch Einwirkung einer mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung eine Säure erhalten, die um 225° schmolz. Die Anhydrosäure bildet sich auch, wenn man Fenchocarbonsäure mit Ätzalkali verschmilzt, so daß aus letzterer leichter Wasser als Kohlensäure austritt. Außer der Anhydrofenchocarbonsäure bildet sich bei der trockenen Destillation der α-Fenchocarbonsäure in unwesentlicher Menge das

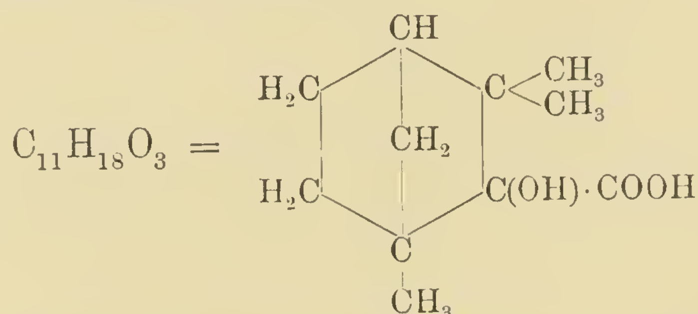
(Oxy-)Carbofenchonon



In besserer Ausbeute erhält man diesen Körper, wenn man (A. **300**, 300) das fenchocarbonsaure Blei der trockenen Destillation unterwirft, wobei

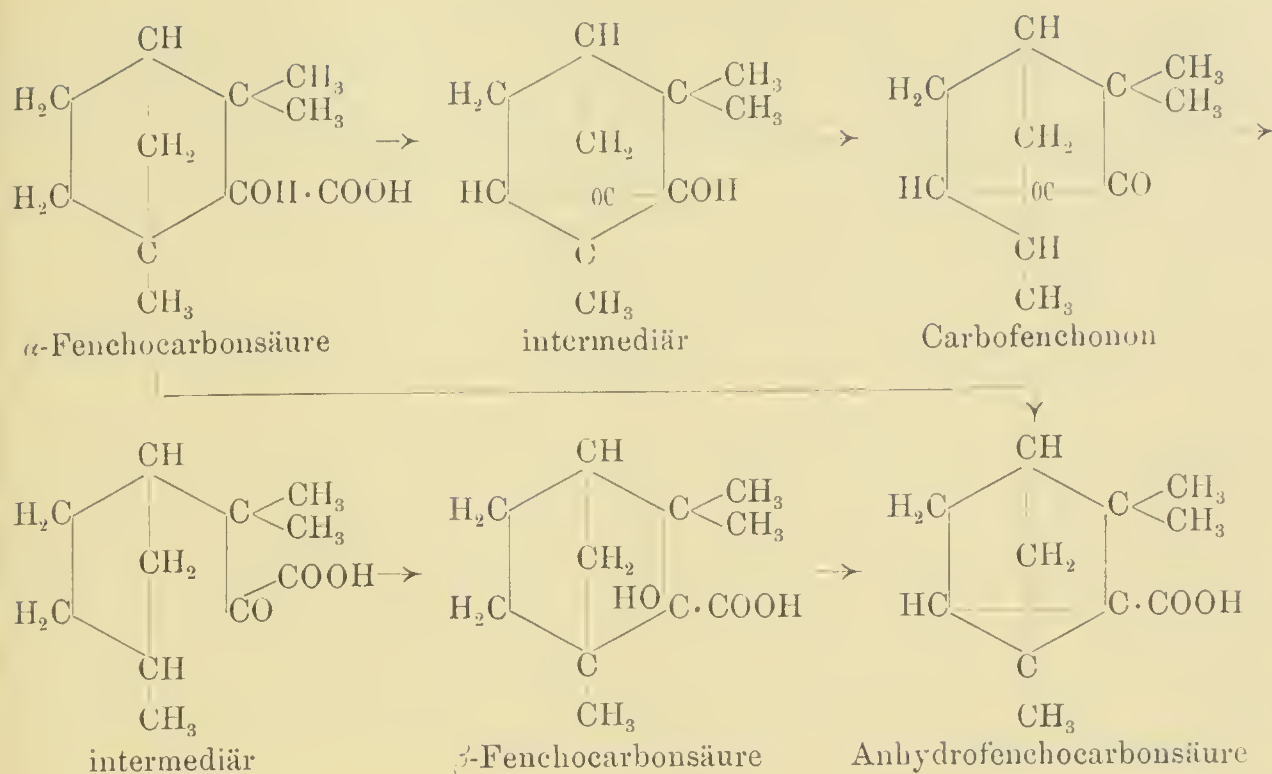
man zunächst unter gewöhnlichem Druck erhitzt, alsdann im Vakuum abdestilliert; gelbe Tafeln oder Prismen, Smp. 96°, Sdp. 273—274° ohne Zersetzung, die ein Oxim $C_{11}H_{16}O:NOH$ vom Smp. 108° lieferte. Außerdem (A. **315**, 276) wurde ein Dioxim $C_{11}H_{16}:(NOH)_2$ erhalten, Smp. 198 bis 199°; beide Oxime liefern das Carbofenchonon beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zurück. Mit Ammoniak entsteht aus dem Carbofenchonon eine weiße Verbindung, welche ein Gemenge darstellt (A. **300**, 302; **315**, 276). — Ein Alkohol $C_{11}H_{18}O_2$ entsteht (A. **315**, 277), durch Reduktion des Carbofenchonons in Eisessiglösung mit Zinkstaub; er ist farblos und schmilzt bei 89°; es ist demnach nur eine Ketogruppe reduziert worden. In amylalkoholischer Lösung mit Na kann das Carbofenchonon noch weiter reduziert werden.

Die β-Fenchocarbonsäure



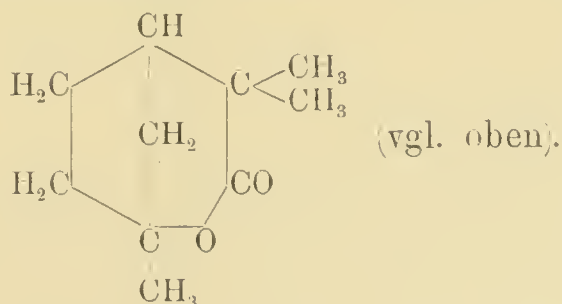
entsteht immer neben der α-Säure (Wallach, A. **284**, 329; **300**, 303, 306). W. stellte die Säure in reinem Zustande dar aus dem Oxycarbofenchonon, indem er dieses mit überschüssiger verd. Natronlauge auf dem Wasserbade digerierte. **Eig.**: Smp. 76—77°. Die Säure dreht schwächer rechts als die α-Säure auch ist sie viel unbeständiger, indem aus ihr beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Anhydrofenchocarbonsäure entsteht; mit saurer Permanganatlösung liefert die β-Säure Fenchon. Die Salze der β-Fenchocarbonsäure unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen der α-Säure; das Bleisalz liefert beim Erhitzen ebenfalls Carbofenchonon. „Der Unterschied zwischen α- und β-Fenchocarbonsäure hat seine Ursache unzweifelhaft in physikalischer Isomerie. Die α-Säure ist als trans-, die β-Säure als cis-Modifikation aufzufassen“ (W.).

Zur Konstitution der Fenchocarbonsäuren ist zu bemerken, daß in ihnen die Hydroxyl- und Carboxylgruppen an dasselbe C-Atom gebunden sind, da bei der Oxydation Fenchon entsteht. Beim Erhitzen kann nun entweder CO_2 abgespalten werden und es bildet sich Fenchylalkohol, oder aber es wird H_2O abgespalten, wobei der Wasseraustritt einmal zwischen der Alkoholhydroxylgruppe und einem Wasserstoffatom des Kerns stattfinden kann, so daß die gesättigte Anhydrofenchocarbonsäure entsteht; es kann aber auch bei der Wasserabspaltung das Hydroxyl von der Carboxylgruppe hergenommen werden und ein Wasserstoffatom aus dem Kern; in diesem Falle entsteht primär ein Ketoalkohol, der sich unter Ringsprengung in ein Diketon umlagert, während umgekehrt aus diesem Diketon unter gleichzeitiger Wasseranlagerung die α-Oxycarbonsäure, und zwar in ihrer β-Form, zurückgebildet wird. Wir haben also folgende Übergänge:



Alle diese Formeln sind vorläufig nur zum besseren Verständnis der Reaktion angegeben worden.

Zur Oxydation der Fenchocarbonsäuren ist zu bemerken, daß alkalische Kaliumpermanganatlösung schwer angreift, während in saurer Lösung beim Erwärmen leicht Oxydation eintritt; hierbei entsteht Fenchon, wenn nur 1 Atom Sauerstoff angewandt wird, dagegen wurde bei Anwendung von 3 Atomen Sauerstoff ein Körper $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, der bei 64,5° schmolz und in der Hauptmenge unter 14 mm Druck bis 150° überging; er ist in kaltem Alkali unlöslich und scheint seinem Verhalten nach ein Lakton zu sein. Fenchon selbst gibt dieses Oxydationsprodukt nicht; es ist bemerkenswert, daß das Fenchon im Entstehungszustande leichter angegriffen wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Körper $C_{10}H_{16}O_2$ identisch ist mit dem Oxydihydrofencholenlakton von Mahla (B. **34**, 3777), also folgende Konstitution hat:



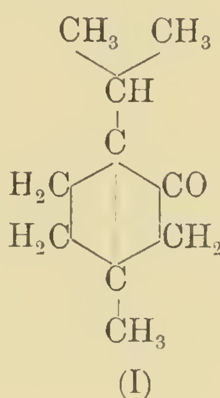
(vgl. oben).

Über die Einwirkung von Natriumamid auf Fenchon und Kampfenilon und die dabei auftretende Spaltung des Ringes vgl. Semmler, B. **39**, 2577.

Identifizierung des Fenchons. Um Fenchon nachzuweisen, empfiehlt es sich, die zwischen 190 und 200° siedenden Anteile zu verwenden. Da dieses Keton gegen konzentrierte Salpetersäure ziemlich beständig ist, so kann man es zunächst durch gelindes Erwärmen damit von Beimengungen befreien. Der niedrige Siedepunkt von 194° — das Fenchon ist das am

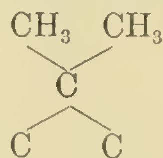
niedrigsten siedende cyklische Keton $C_{10}H_{16}O$ — in Verbindung mit dem Volumgewicht 0,946 bei 20° gibt Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Fenchon. Zur weiteren Identifizierung ist das Oxim heranzuziehen, das im aktiven Zustande den hohen Schmelzpunkt von 164—165° besitzt. Die Darstellung des Semicarbazons (vgl. oben S. 567) vom Smp. 182—183° (aktiv), 172—173° (inaktiv) erfordert längere Einwirkung beider Agentien.

Konstitution des Fenchons. Die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ wurde bereits im Jahre 1890 von WALLACH festgestellt, dadurch daß er sowohl das Keton selbst, als auch seine Derivate analysierte. Die Natur des Sauerstoffatoms ergibt sich aus der Fähigkeit der Verbindung, ein Oxim zu bilden und aus der Indifferenz gegen ammoniakalische Silberlösung usw., so daß zweifellos ein Keton vorliegt. Daß dieses Keton zu den bicyklischen gehört, wurde mit aller Schärfe aus der Molekularrefraktion gefolgert. Die übrige Anordnung der Kohlenstoffatome im Fenchonmolekül ergibt sich zunächst aus der teilweisen großen Ähnlichkeit, die das Fenchon bei allen Umsetzungen mit dem Kampfer zeigt; deshalb glaubte W. anfangs die Formel:

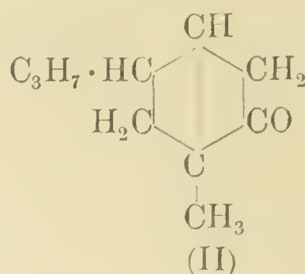


(I)

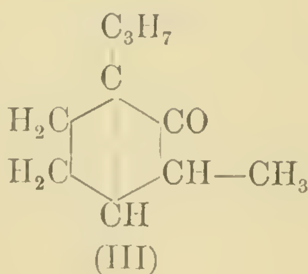
nicht von der Hand weisen zu müssen. Jedoch bereits 1891 (A. **263**, 153), nachdem es W. gelungen war, durch Oxydation des Fenchons mit $KMnO_4$ Dimethylmalonsäure zu erhalten, wird diese Formel zurückgewiesen und gefolgert, daß in dem Fenchonmolekül eine Atomgruppierung:



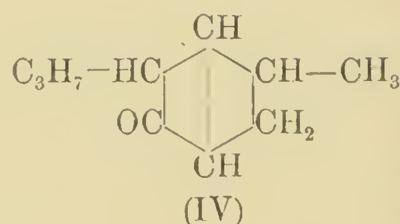
vorhanden sein müsse. Es ist interessant zu sehen, daß man diese Gruppierung früher für das Fenchon nachwies, als für den Kampfer. Erst zwei Jahre später zog BREDT dieselbe Folgerung für den Kampfer. WALLACH (A. **275**, 163) ist später der Ansicht, daß man auch folgende Formeln in Betracht ziehen könne:



(II)



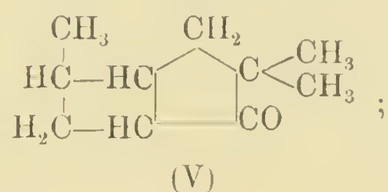
(III)



(IV)

jedoch fügt WALLACH selbst hinzu, daß diese Formeln nicht die Bildung der Dimethylmalonsäure erklären.

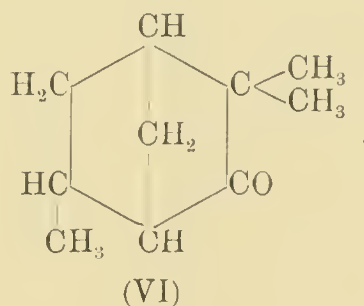
W. (A. **284** [1894], 342) glaubt alsdann eine Kombination eines Fünfrings mit einem Vierring vorziehen zu müssen:



(V)

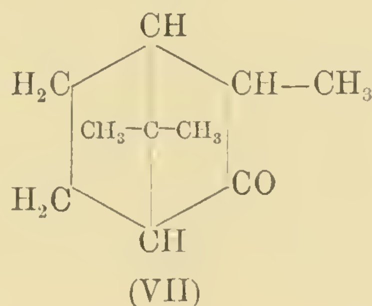
eine derartig gebaute Verbindung sollte nach Ws. Meinung sehr beständig gegen Salpetersäure sein, auch leitet W. von dieser Formel diejenigen für das Nitril, die Fencholensäure, das α- und β-Isofenchonoxim, das Fenchenol, Fenchen, m-Cymol usw. ab.

Inzwischen war von BREDT im Jahre 1893 die neue Kampferformel aufgestellt worden. TIEMANN stellt 1895 (B. **28**, 1087) ebenfalls eine Kampferformel auf und zieht (a. a. O., S. 1090) für das Fenchon folgende Formel in Betracht:



(VI)

WALLACH (A. **300** [1898], 319) glaubt nunmehr nach seinen Versuchen über die Fenchokamphorone, daß ein Fenchon von der Konstitution:



(VII)

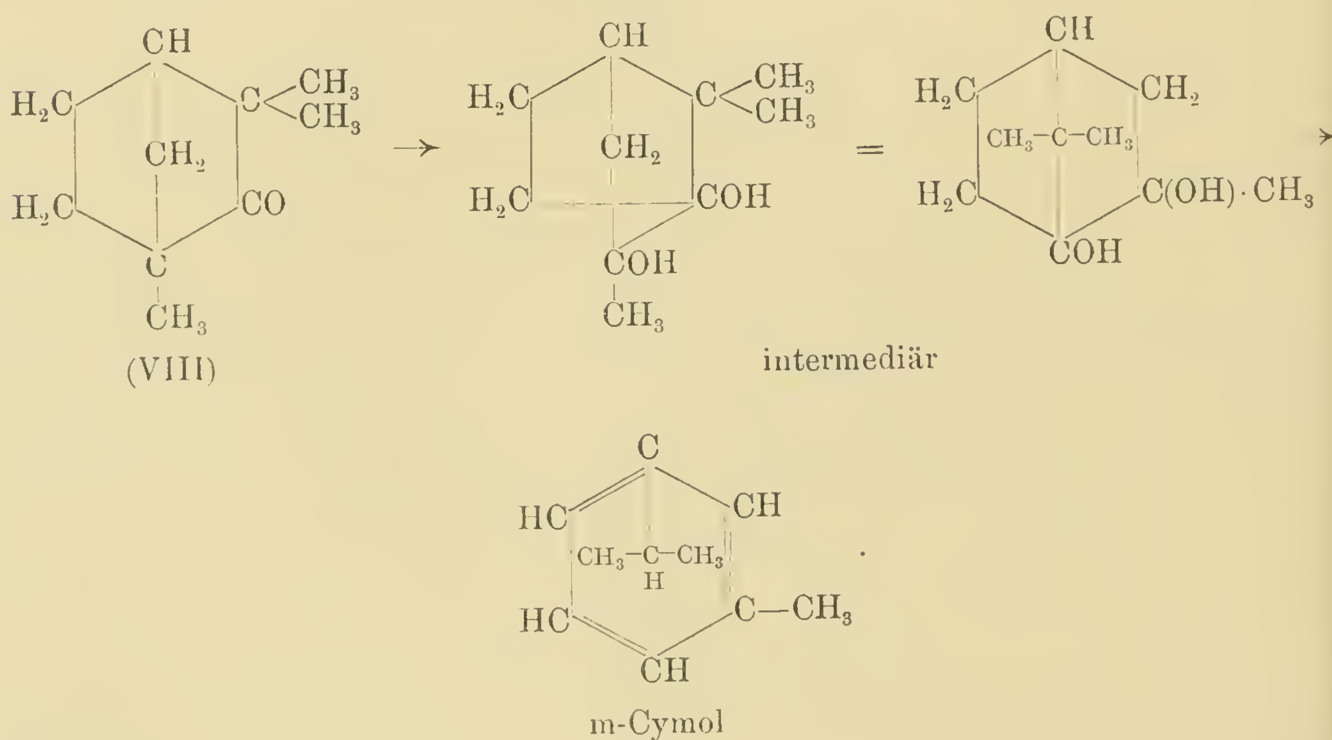
sich aus allen Umlagerungen, besonders aus dem Übergang in m-Cymol, besser erklären lasse; von dieser Formel leitet W. die Derivate ab.

Auch GARDNER und COCKBURN (C. **1899**, I, 285) sprechen sich für Formel VII aus, da sie bei der Oxydation in saurer Lösung Dimethylmalonsäure, Isokampforonsäure, besonders aber Dimethyltricarballylsäure erhalten.

Diese letzte Formel WALLACHS wurde seit dem Jahre 1898 ziemlich allgemein angenommen, nur vereinzelt erhoben sich Bedenken, so führt MARSH (Soc. **75**, 1058) gegen sie an, daß die Bildung des Acetylxylols sich nicht aus ihr erklären lasse; vgl. dagegen die Einwendungen WALLACHS (A. **315**, 295). Am meisten Schwierigkeiten bereitet die Erklärung der

verschiedenen Fenchene aus WALLACHS Formel; man muß dabei annehmen, daß eine Isomerisierung des primär entstehenden sekundären Fenchylchlorids zum tertiären vor sich geht und daß alsdann die Salzsäureabspaltung nach der Seitenkette hin statthat, so daß sich ein semicyklisches Fenchen bildet. Es existieren nun aber mindestens zwei verschiedene semicyklische Fenchene. Ferner kann ein Fenchon, das die WALLACHsche Formel VII besitzt, gegen konz. Salpetersäure nicht so beständig sein, wie es Fenchon in der Tat ist. Außerdem sollte Brom auf das in der Nachbarschaft der Ketogruppe stehende tertiäre Wasserstoffatom leicht einwirken, dagegen reagiert Brom sehr schwer mit Fenchon. Ferner sollten metallisches Natrium und CO_2 eine α-Ketofenchocarbonsäure liefern, wie ja auch im Menthon das tertiäre Wasserstoffatom analog reagiert.

Alle diese Bedenken gaben SEMMLER (Chem. Ztg. **29** [1905], Nr. 103) Anlaß, die Formel VIII aufzustellen, indem er gleichzeitig durch Oxydation des Fenchons in nicht saurer Lösung Isokampforonsäure und Dimethyltricarballylsäure außer Dimethylmalonsäure erhielt; auch den Übergang in m-Cymol kann man, analog jenem der Kampfer- in die Kampfenreihe, an der Hand dieser Formel erklären:



Über die Ableitung der beiden semicyklischen Fenchene aus dieser Formel vgl. Bd. II, S. 146.

Um die richtige Konstitutionsformel des Fenchons aus den aufgestellten acht Formeln herauszufinden, können wir die Frage stellen, welche Anforderungen die bisher bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Fenchons an die Fenchonformel stellen.

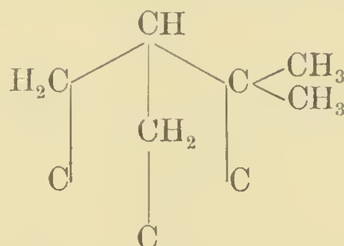
1. Die Fenchonformel muß ein bicyklisches Keton darstellen.

2. Die Fenchonformel muß ein dimethyliertes Kohlenstoffatom enthalten.

3. Die Fenchonformel darf keine der CO-Gruppe benachbarte Methylengruppe aufweisen, da Fenchon keine Oxymethylenverbindung gibt (Wallach, B. **28** [1895], 34).

4. Neben der Ketogruppe darf auch kein tertiäres Wasserstoffatom stehen, da dieses leicht sowohl mit Halogenen, als auch mit Natrium reagieren müßte, schließlich auch das Fenchon gegen Oxydationsmittel nicht so beständig sein könnte.

5. Die Oxydationsprodukte Dimethylmalonsäure, Dimethyltricarballylsäure und Isokampforonsäure fordern, daß im Fenchon eine Gruppierung



vorhanden ist. — Wenden wir diese Forderungen auf die acht Formeln an, so ergibt sich, daß die Formeln I, II, III und IV Punkt 2 nicht entsprechen, da sie kein dimethyliertes Kohlenstoffatom aufweisen; Formel V würde die Bildung von Dimethyltricarballylsäure nicht erklären. Die Formeln VI und VII enthalten zwar ein dimethyliertes Kohlenstoffatom, auch erklären sie die Bildung der Dimethyltricarballylsäure, jedoch läßt Formel VII nicht die Bildung von Isokampforonsäure in neutraler Lösung zu und die Formeln VI und VII enthalten beide neben der Ketogruppe tertiären Wasserstoff, was gegen Forderung 4 verstößt, da das Fenchon außerordentlich schwer mit Brom reagiert usw.

Es läßt sich auch keine zweite Formel konstruieren, die sämtlichen Umlagerungen und dem ganzen Verhalten des Fenchons in gleicher Weise gerecht wird wie Formel VIII. Ferner ist keine Reaktion bekannt, die gegen Formel VIII spricht, sondern alle Derivate des Fenchons lassen sich aus ihr herleiten. Auch wird das Fenchon durch diese Formel in nahe Beziehung zum Kampfenilon gerückt und es erscheint als α-methyliertes Kampfenilon; die physikalischen Daten, besonders der Siedepunkt, bringen das Fenchon ebenfalls in nahe Zugehörigkeit zum Kampfenilon, da letzteres bei ca. 192—193° siedet, während das Fenchon bei 194° siedet (vgl. Semmler, a. a. O.).

Die **Geschichte des Fenchons** spielt sich vollständig in den letzten 15 Jahren ab; die Feststellung der Tatsache, daß im Fenchelöl ein besonderer Bestandteil enthalten ist, den Wallach als Keton $C_{10}H_{16}O$ erkannte, erfolgte zuerst durch Sch. u. Co. und später durch Wallach im Jahre 1890. Das Vorkommen des l-Fenchons im Thujaöl konnte Wallach im Jahre 1892 konstatieren. Bouchardat und Tardy erhielten 1896 ein auf präparativem Wege dargestelltes Fenchon, indem sie vom Terpentinöl ausgingen und durch Erhitzen mit Benzoësäure das Benzoat des Fenchylalkohols erhielten. Auch die Angaben über die physikalischen, physiologischen und chemischen Eigenschaften des Fenchons fallen natürlich in die letzten 15 Jahre, ebenso wie die Forschungen über die Konstitution.

Das Fenchon, welches sich durch intensiv bitteren Geschmack auszeichnet, wird technisch bisher nicht verwendet; seine **Anwendung** beschränkt sich lediglich auf die Gewinnung von Derivaten für wissenschaftliche Zwecke, jedoch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß es bei billiger Synthese in der Technik zum Teil Ersatz für den Kampfer bilden kann.

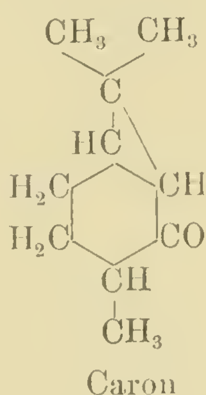
Siehe Tabelle Fenchon S. 568 und S. 569.

α_2) Bicyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ des Tetroceansystems.

Zu den Bicykloheptanonen des Tetroceansystems gehören die Ketonabkömmlinge des Pinans, zu denen z. B. das Pinokampfon zu rechnen ist; vgl. über diese Klasse von Ketonen die zugehörigen Alkohole und das Pinen.

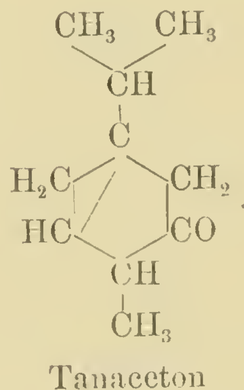
α_3) Bicyklische Ketone $C_{10}H_{16}O$ des Trioceansystems.

Genau wie bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen haben wir im Trioceansystem zwei Typen zu unterscheiden, und zwar 1. die Bicykloheptanone und 2. die Bicyklohexanone. Von den theoretisch möglichen Gliedern dieser beiden Typen interessieren uns zwei, d. s. jene, die zum Carantypus (Bicykloheptanone) und die zum Tanacetantypus (Bicyklohexanone) gehören. Vom Caran und vom Tanacetan leiten sich nun je nach der Ersetzung der beiden Wasserstoffatome verschiedene Ketone ab. Aber auch hier ist es in jeder Gruppe nur ein Keton $C_{10}H_{16}O$, das bisher besonders studiert worden ist, d. i. vom Carantypus das Caron und vom Tanacetantypus das Tanaceton:



Caron

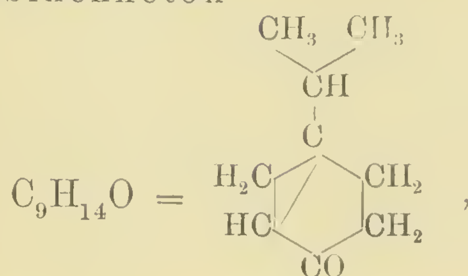
und



Tanaceton

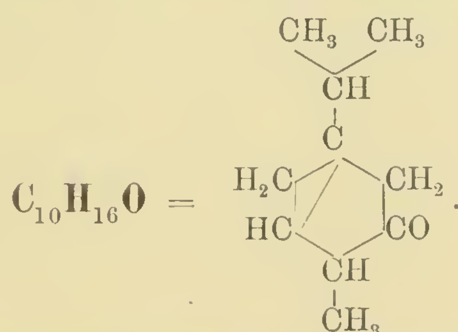
Das Caron ist bisher in der Natur nicht aufgefunden, dagegen künstlich aus dem Dihydrocarvon dargestellt worden (vgl. dieses). Beide Typen, das Caron und das Tanaceton, unterscheiden sich voneinander wesentlich schon in ihren physikalischen Eigenschaften; das Caron siedet um ca. 12° höher als das Tanaceton, auch ist sein Volumgewicht bedeutend höher als das des letzteren Ketons (0,957 gegen 0,917).

Über das Sabinenketon



das durch Oxydation des semicyklischen Terpens „Sabinen" erhalten wird, vgl. Bd. II, S. 290.

292. Thujone, Tanaceton = β-Thujon



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Es sei vorausgeschickt, daß der Name Thujon für das Keton $C_{10}H_{16}O$, das sich auch in verschiedenen Ölen findet, festgehalten werden soll, obwohl das Tanaceton zuerst von Bruylants und Semmler im Rainfarnöl als besonderes Individuum erkannt und erst später festgestellt wurde, daß das Thujon von Jahns bzw. Wallach, das im Thujaöl vorkommt, chemisch identisch ist mit dem Tanaceton; auch hat, wie wir später zeigen werden, Semmler als Tanaceton ein Keton $C_{10}H_{16}O$ mit ganz bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften bezeichnet. Nichtsdestoweniger wird der Gattungsbegriff Thujon für die chemisch identischen Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ beibehalten werden, um Irrtümer zu vermeiden. —

Bruylants (B. **11** [1878], 449) hatte aus dem Rainfarnöl mittels Natriumbisulfit einen Körper abgeschieden, den er als Aldehyd ansah und dem er die richtige Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ zuerteilte. — Vor Bruylants beschäftigten sich bereits Liebig, Zeller, Vohl und Persoz mit dem Rainfarnöl (J. pr. **25**, 60; Ar. **74**, 16).

Jahns (Ar. **221**, 748) berichtet im Jahre 1883 über die Untersuchung des Thujaöls; er konstatiert, daß darin außer einem Terpen zwei Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ vorhanden sind, von denen die eine den Sdp. 195—197° besitzt und $[\alpha]_D = - 8{,}28°$ zeigt, während die andere den Sdp. 197—199° aufweist und $[\alpha]_D = + 7{,}21°$ besitzt; Volumgewicht für beide = 0,924, $n_D = 1{,}452$. — Schon früher hatte Schweizer (Loewigs Repert. **III**, 248; J. pr. **30**, 376; A. **52** [1844], 398) gefunden, daß bei der Destillation des Thujaöls das Sieden bei 190° beginnt, daß zwischen 193 und 197° am meisten übergeht und daß von 197° an der Sdp. schnell bis zu 206° steigt. Bei der Destillation des Thujaöls über Kalihydrat erhielt Schw. Carvacrol;

durch Behandlung mit Jod erhielt er einen Kohlenwasserstoff, der von 165 bis 175° siedete und den er „Thujon" nannte.

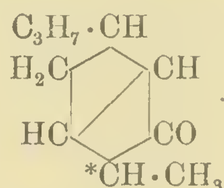
Wallach untersuchte alsdann 1892 (A. **272**, 99) ebenfalls das Thujaöl und stellte fest, daß das niedrig siedende, linksdrehende Thujol von Jahns l-Fenchon ist, während er das rechtsdrehende Thujol von Jahns durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zerstörte. „Dieser zweite Bestandteil ist eine neue, ungesättigte Verbindung, der ich den Namen Thujon beilegen will." W. beschreibt die aus dem Thujon erhaltene α- und β-Thujaketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, ihre Oximsäuren, das Keton $C_9H_{16}O$ usw.

Semmler (B. **25**, 3343) weist ebenfalls im Jahre 1892 nach, daß der Hauptbestandteil des Rainfarnöls $C_{10}H_{16}O$ kein Aldehyd ist, wie Bruylants annahm, sondern ein gesättigtes Keton; er charakterisiert dieses Keton durch sein bei 51,5° schmelzendes Oxim und stellt die Ketosäuren $C_{10}H_{16}O_3$, die Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, das Tanacetophoron $C_8H_{12}O$ usw. dar. S. zeigt fernerhin, daß das Tanaceton sich als Bestandteil des Absinth-, Salbei- und Thujaöls findet; jedoch macht er darauf aufmerksam, daß es nicht immer gelingt, sofort die kristallinische Bisulfitverbindung zu bekommen — auch erhält man nicht immer das schön kristallisierende Tanacetonoxim — und daß vielleicht physikalisch isomere Verbindungen in einzelnen dieser Öle vorliegen. Oxydiert man jedoch alle diese Ketone $C_{10}H_{16}O$ mit Kaliumpermanganat, so erhält man stets dieselbe Säure $C_{10}H_{16}O_3$ und stets dieselbe Tanacetondicarbonsäure vom Smp. 142°, welche stets und ständig dasselbe Drehungsvermögen besitzt, so daß demnach die physikalische Isomerie in den Ketonen liegen muß.

Wallach (A. **275** [1893], 164) kommt auf die α- und β-Thujaketonsäure zurück, führt das Thujaketon $C_9H_{16}O$ in Hydropseudocumol über usw.; W. erhält das Thujontribromid und empfiehlt es zur Charakterisierung dieses Ketons. — In der nächsten Abhandlung (A. **277**, 159) beschreibt W. die Isomerisierung des Tanacetonoxims Isothujonoxim.

Semmler (B. **27** [1894], 895) führt das Tanaceton durch Erhitzen in das Carvotanaceton über; S. betont fernerhin die Unterschiede zwischen den einzelnen Ketonen $C_{10}H_{16}O$, die chemisch identisch, aber z. T. physikalisch isomer sind und sagt: „Ich sprach auf Grund meiner Untersuchungen die Meinung aus, daß Tanaceton und Absinthon für identisch zu halten sind, da sie beide an Bisulfit gehen und ein festes Oxim bilden. In bezug auf das Thujon und Salvon glaubte ich annehmen zu müssen, daß sie vom Tanaceton vielleicht durch physikalische Unterschiede zu trennen wären. Meine weiteren Untersuchungen haben mich in dieser Meinung bestärkt, so daß wir keineswegs Tanaceton und Thujon für identisch halten dürfen" und weiter, „Mit Tanaceton bezeichne ich daher einen Körper $C_{10}H_{16}O$ von den angegebenen Eigenschaften (a. a. O.), welcher ferner an Bisulfit geht, ein festes Oxim liefert und bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts dreht. Thujon und Salvon haben mir diese Eigenschaften bisher nicht gezeigt. Vielleicht gelingt es, aus dem Tanaceton alsbald ein Thujon bzw. Salvon herzustellen mit konstanten physikalischen Eigenschaften. Obige (untenstehende) Tanacetonformel hat mehrere asymmetrische Kohlenstoff-

atome, so daß, wenn die Formel zutrifft, mehrere Isomere vorauszusehen sind. Da mir nun Tanaceton, Thujon, Salvon stets dieselben Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren von gleichem Drehungsvermögen geliefert haben, so möchte ich annehmen, daß das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom die Verschiedenheit bedingt, da bei der Oxydation die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwinden würde".



v. Baeyer (B. **27**, 1915) stellt das Semicarbazon des Tanacetons dar; vgl. auch Farbreaktionen des Tanacetons (a. a. O., 1922, Anm.)

Wallach (A. **286**, 91) hält an der Identität des Thujons, Tanacetons, Salvons usw. auch in physikalischer Beziehung fest, und erklärt die verschiedenen Beobachtungen Semmlers durch Beimengungen (s. dazu auch seine Bemerkungen, A. **323**, 369). — W. stellt das Isothujon dar.

Auch Sch. u. Co. (Sch. **1894**, II, 51) schließen sich der Ansicht Wallachs an, indem sie die von Semmler vermutete Isomerie nicht gelten lassen wollen. „Wir sind in diesem Punkte anderer Meinung und halten alle vier Körper für vollkommen gleich."

Weitere Beiträge zu dieser Frage bringen Wallach (B. **28** [1895], 1955), ferner Tiemann und Semmler (B. **29**, 542), Wagner (B. **29**, 885), Wallach (B. **30**, 423), Tiemann und Semmler (B. **30**, 429) und Brühl (B. **32**, 1222).

Semmler (B. **33** [1900], 275) stellt für das Tanaceton die heute größtenteils angenommene Formel auf und erschließt die Konstitution des Isothujons. — S. führt (B. **33**, 1462) den Alkohol Sabinol $C_{10}H_{16}O$ durch Erhitzen mit Zinkstaub in das Keton Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ über. — S. (B. **33**, 2454) erschließt die Konstitution des Carvotanacetons.

Über die Basen aus Thujamenthonisoxim usw. vgl. Wallach (A. **324**, 289).

Kondakow (Chem. Ztg. **26**, 720; C. **1902**, II, 641) stellt für das Tanaceton eine neue Formel auf (vgl. unten Konstitution).

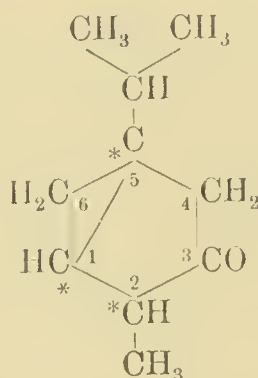
Wallach (A. **323**, 333) schließt sich der Konstitutionsformel Semmlers über das Isothujon an. W. berichtet später (A. **336**, 247) „über isomere Thujone".

W. kommt ebenfalls zu der Ansicht, daß verschiedene isomere Tanacetone existieren und bezeichnet sie als α-, β- und γ-Thujon von denen das α-Tanaceton linksdrehend, das β-Tanaceton rechtsdrehend ist. Beide Formen können scharf charakterisiert werden durch ihre Semicarbazone und lassen sich durch die Behandlung mit Alkali z. T. ineinander überführen und dann durch die Semicarbazone trennen. Nach Semmler kann die Trennung durch die Oxime bewirkt werden. Das γ-Tanacetonoxim ist noch nicht genügend charakterisiert. Es hat sich herausgestellt, daß das Tanaceton des Rainfarnöls hauptsächlich aus β-Thujon besteht, daß hin-

gegen Thujaöl im wesentlichen α-Thujon enthält, das aber links dreht, während das β-Thujon des Rainfarnöls rechts dreht, und schließlich daß das Oxim des α-Thujons linksdrehend ist und beim Abkühlen nicht fest wird. Das α-Thujon des Thujaöls läßt sich durch alkoholisches Kali in β-Thujon überführen, wobei sich die Linksdrehung in Rechtsdrehung ändert. Wermutöl enthält nach W. große Mengen β-Thujon, daneben ist in ihm aber auch ein anderes Thujon enthalten. Im ätherischen Öl von *Artemisia Barrelieri* ist ebenfalls β-Thujon vorhanden, ebenso im Salbeiöl.

Aus diesen Mitteilungen Wallachs ergibt sich, daß die Ansicht über die Nichtidentität der Ketone $C_{10}H_{16}O$, wie sie Semmler äußerte, eine durchaus richtige war; besonders hatte S. das Nichtkristallisieren des Thujonoxims aus dem Thujaöl betont, eine Tatsache, die auch Wallach nunmehr feststellte. Das Tanaceton Semmlers ist demnach vollkommen identisch mit dem β-Thujon Wallachs, während das α-Thujon des Thujaöls wohl chemisch identisch, wie S. durch Identität der Oxydationsprodukte nachwies, aber physikalisch isomer erscheint. Es muß demnach nunmehr aufrecht erhalten werden die Bezeichnung Tanaceton und Thujon, jedoch soll, um Verwirrung zu vermeiden, der Name Thujon für das chemische Individuum $C_{10}H_{16}O$ beibehalten werden und das stark rechtsdrehende Thujon im Rainfarnöl als Tanaceton = β-Thujon und das linksdrehende Thujon des Thujaöls als α-Thujon bezeichnet werden; das γ-Thujon muß von neuem charakterisiert werden.

Um das Verständnis zu erleichtern, sei vorausgeschickt, daß wir im Thujon nach der Formel Semmlers



drei asymmetrische Kohlenstoffatome haben. Von diesen drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen ist, wie Semmler (a. a. O.) für die alte Formel bereits betonte, C_2 zweifellos dasjenige, an welches die beiden Atome bzw. Gruppen H und CH_3 verschieden angelagert sein können in bezug auf das Kohlenstoffatom 5 und 1, indem z. B. die CH_3-Gruppe in cis- oder trans-Stellung zu der C_3H_7-Gruppe bzw. zum Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 1 stehen kann. Die Verbindungen der cis- und die trans-Stellung sind nicht unbedingt optische Antipoden zueinander, sondern bei diesen verschiedenen Stellungen hat das Kohlenstoffatom 2 ev. ganz anderen Einfluß auf die Drehung. Wir werden, je nachdem cis- oder trans-Stellung vorliegt, zu verschiedenen Tanacetonen kommen (vgl. Wallach, A. **336**, 257 Anm.). Es liegen hier genau dieselben Verhältnisse vor wie beim Menthon. Beckmann zeigte, daß das Menthon durch

Säuren oder Alkalien, durch Erhitzen mit Wasser usw. isomerisiert werden kann. Das Kohlenstoffatom 4 im Menthon ist in bezug auf die CO-Gruppe in demselben Verhältnis asymmetrisch, wie im Tanaceton das methylierte Kohlenstoffatom in bezug auf die Ketogruppe. WALLACH erhielt unter genau denselben Bedingungen, wie BECKMANN beim Menthon, Isomerisierung des Thujons; nur waren natürlich Säuren weniger gut verwendbar als Alkalien, da erstere leicht den Dreiring aufsprengen. Wir können uns denken, daß intermediär Enolisierung eintritt (vgl. Menthon). Ob dem α- oder β-Thujon die cis- oder trans-Form zukommt, ist natürlich unentschieden und muß darüber erst durch weitere Versuche die Entscheidung getroffen werden.

Zum Vorkommen des Thujons ist zu bemerken, daß dieses Keton sich eigentümlicherweise in ätherischen Ölen findet, deren Stammpflanzen verwandtschaftlich sehr weit auseinanderstehen.

Pinaceae.

Das Thujaöl (*Thuja occidentalis*) wurde von SCHWEIZER (J. pr. **30** [1843], 376; A. **52** [1844], 398), alsdann von JAHNS (Ar. **221** [1883], 748) untersucht. JAHNS stellte die Bruttoformel zweier in ihm vorhandener Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ fest, die er wohl für chemisch identisch, aber stereoisomer ansah. WALLACH (A. **272** [1892], 99) wies nach, daß die beiden Verbindungen l-Fenchon und ein Keton $C_{10}H_{16}O$ sind, welches er Thujon nannte. SEMMLER (a. a. O.) zeigte 1892, daß das Thujon das bereits von BRUYLANTS isolierte, aber fälschlich für einen Aldehyd gehaltene Tanaceton sei, aber physikalisch isomer mit letzterem, da es vor allem ein flüssiges Oxim gäbe, während Tanaceton sofort ein festes liefere. WALLACH (A. **336**, 258) bestätigt alsdann diese Angaben und führt als weiteren Beweis der Unterschiede zwischen dem Tanaceton des Rainfarnöls und dem Thujon des Thujaöls die Semicarbazone an, die sich verschieden verhalten. In bezug auf die Rechtsdrehung, die JAHNS für die höher siedende Fraktion fand, ist ev. anzunehmen, daß J. das Rohöl mit Kalihydrat digerierte wodurch Invertierung des linksdrehenden α-Thujons (WALLACH, A. **336**, 259) herbeigeführt wurde.

Labiatae.

Das ätherische Öl von *Lavandula pedunculata* Cav. wurde von SCH. u. Co. (SCH. **1898**, II, 33) näher untersucht; es stammte aus Portugal: $d = 0{,}939$, $[\alpha]_D = -44^0 54'$, V.Z. = 111,7 gleich einem Gehalt von 39 $^0/_0$ Acetat eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Beim Destillieren des verseiften Öles mit Wasserdampf ging eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit über. „Die erste Fraktion enthielt Cineol, wie durch die Cineol-Jodolverbindung nachgewiesen wurde. Der Geruch dieser Fraktion macht außer Cineol die Gegenwart von Thujon wahrscheinlich".

Das Salbeiöl (*Salvia officinalis* L.) wurde von verschiedenen Chemikern untersucht; besonders MUIR (Soc. **37**, 678) und MUIR u. SUGIURA (J. **1877**, 957; J. **1878**, 980; J. **1880**, 1080) konstatierten in dem Öl eine Verbindung

$C_{10}H_{16}O$, welche sie Salviol nannten. SEMMLER wies 1892 nach, daß der Körper Tanaceton ist, ev. mit diesem physikalisch isomer. SCH. u. Co. (SCH. **1894**, II, 51) zeigen, daß der Körper an Bisulfit geht und sind der Ansicht, daß er vollkommen identisch sei mit Thujon. WALLACH (A. **336**, 270) zeigt jedoch, daß in ihm neben β-Thujon (Tanaceton) auch α-Thujon vorkommt.

Compositae.

Das Rainfarnöl (*Tanacetum vulgare* L.) war bereits Gegenstand der chemischen Untersuchung von seiten PERSOZ (C. r. **13** [1841], 436; J. pr. **25** [1842], 55, 60), welcher sich besonders mit dem ev. Vorkommen von Kampfer in diesem Öl beschäftigte; erst BRUYLANTS wies 1878 nach, daß das Öl einen an Bisulfit gehenden Körper enthält, den er für einen Aldehyd ansieht. SEMMLER zeigt 1892, daß diese Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ein Keton ist, und zwar gesättigter Natur. Nach der Nomenklatur WALLACHS (A. **336** [1904], 267) ist Tanaceton = β-Thujon.

Auch in dem ätherischen Öl von *Tanacetum boreale* Fisch. dürfte Tanaceton vorhanden sein; SCH. u. Co. (SCH. **1904**, II, 101) erhielten aus dem halbtrocknen Kraut dieser Pflanze 0,12 % Öl „von gelblicher Farbe und kräftigem Thujongeruch; $d_{15} = 0{,}9218$, $[\alpha]_D = +48^0 25'$“. Nach einer zweiten Mitteilung (SCH. **1905**, II, 66) wurde frisches Kraut mit Wasserdampf destilliert, Ausbeute 0,117 %; das „verhält sich etwas anders als das damals aus halbtrocknem Kraut gewonnene Öl. Es ist etwas dickflüssiger, von grünbrauner Farbe und besitzt starken Thujongeruch; $d_{15} = 0{,}9603$; Drehungsvermögen der dunklen Farbe wegen nicht bestimmbar; $n_{D_{20}} = 1{,}49167$; S. Z. = 30,47; E. Z. = 40,55“.

Auch vom Wermutöl (*Artemisia Absinthium* L.) wies SEMMLER 1892 nach, daß Tanaceton in ihm vorkommt; er erhielt daraus sofort das leicht festwerdende Oxim vom Smp. 52°. Hiermit stehen die Untersuchungen WALLACHS (A. **336**, 268) im Einklang, welcher ebenfalls das β-Thujon, also das Keton des Rainfarnöls, als Hauptbestandteil des Wermutöls fand; nur in geringer Menge soll ein zweites isomeres Thujon in ihm vorkommen. — Vgl. auch CHARABOT (C. r. **130**, 923).

Von einer zweiten Artemisiaart (*Artemisia Barrelieri* Bess.) (SCH. **1894**, II, 51) wurde gezeigt, daß der bei weitem größte Teil des Öles aus Thujon besteht; WALLACH (A. **336**, 269) zeigte, daß ein Gemenge von α- und β-Thujon (Tanaceton) vorliegt.

Schließlich konnten SCH. u. Co. (SCH. **1903**, II, 81) im Yomugiöl (Japanisches von Beifußöl *Artemisia vulgaris* L.) einen Thujongehalt wahrscheinlich machen; das Rohöl zeigte $d_{15} = 0{,}9101$, $\alpha_D = -13^0 16'$, S. Z. = 1,56, E. Z. = 29,81.

Auch das Sheiyöl (JEANCARD und SATIE, Bl. III, **31** [1904], 478) dürfte ev. von einer Artemisiaart stammen; es scheint Tanaceton und Tanacetylalkohol zu enthalten.

Auf künstlichem Wege ist das Tanaceton bisher nur durch Umlagerung des Sabinols, und zwar durch Erwärmen des letzteren mit Zink-

staub, erhalten worden; natürlich kann es auch durch Oxydation des zugehörigen Alkohols, des Tanacetylalkohols, gewonnen werden. — RIMINI (R. A. L. V, **9**, I, 211) zeigte, daß das Pernitrosoderivat aus Thujonoxim bei der Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Alkali unter N_2O-Entwicklung Tanaceton zurückbildet.

Zur Abscheidung des Tanacetons bedient man sich der kristallisierten Bisulfitverbindung, welche man am besten erhält, wenn man etwas Alkohol hinzusetzt und längere Zeit stehen läßt (vgl. SEMMLER, B. **25**, 3343).

Physik. Eig. des Thujons bzw. Tanacetons. SEMMLER (B. **25** [1892], 3343) gibt für Tanaceton aus Rainfarnöl an: $Sdp._{13} = 84{,}5^0$, $d_{20} = 0{,}9126$, $n_D = 1{,}4495$, M.R. = 44,54, während sich für $C_{10}H_{16}O = 44{,}11$ ber. — SEMMLER (B. **27**, 895): Sdp. 203°, $\alpha_D = 68^0$ rechts (100 mm Säulenlänge).

WALLACH (B. **28**, 1965) fand für Tanaceton Sdp. 200—201°
aus der Bisulfitverbindung: $d_{19} = 0{,}9175$, $n_D = 1{,}4519$, M.R. = 44,61,
aus dem Semicarbazon: $d_{20} = 0{,}916$, $n_D = 1{,}4507$, M.R. = 44,65.

BRÜHL (B. **32** [1899], 1224):
(frisch dargestellt) $d_{20/4} = 0{,}9162$, $n_D = 1{,}45220$, M.R. = 44,68,
(nach 10 Monaten) $d_{20/4} = 0{,}9163$, $n_D = 1{,}45297$, M.R. = 44,67,
während sich für ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O = 44{,}11$ berechnet, dagegen für einen Alkohol $C_{10}H_{16}O|^{=} = 45{,}05$.

CHARABOT (A. ch. VII, **21**, 266): Opt. Dreh. (l = 100 mm): + 40° 40′ bis 40° 38′.

WALLACH (A. **336**, 263): α-Thujon aus dem Semicarbazon mittels verd. H_2SO_4 regeneriert: Sdp. 200—201°, $d_{22} = 0{,}912$, $n_D = 1{,}4503$, $\alpha = -5^0 13'$; für α-Thujon (aus dem Semicarbazon mittels Phtalsäureanhydrid regen.): $[\alpha]_D = -10{,}23^0$; (a. a. O., S. 249) α-Thujon $[\alpha]_D = -9^0$ bis -10^0, β-Thujon $[\alpha]_D = +70^0$. Nach a. a. O., S. 266 reduziert WALLACH α-Thujon in alkoh. Lösung mit Na und Alkohol zum Tanacetylalkohol und oxydiert letzteren mit Chromsäure und Schwefelsäure; er gewinnt hierbei im wesentlichen ein Keton von den Eigenschaften des β-Thujons.

β-Thujon (W., A. **336**, 267), aus dem Semicarbazon regeneriert, zeigt in ätherischer Lösung: $[\alpha]_D = +76{,}16^0$.

TSCHUGAEFF (B. **33**, 3122): $d_{20/4} = 0{,}9166$, $n_D = 1{,}45252$, M.R. = 44,78, $M_T = 179{,}8$, $M_V = 165{,}8$.

Über das kryoskopische Verhalten des Tanacetons vgl. BILTZ (Ph. Ch. **27**, 532).

Physiol. Eig. des Thujons bzw. Tanacetons. Reines Tanaceton besitzt den eigentümlichen Geruch des Rainfarnkrautöls. Im Organismus geht es in Thujonhydratglucuronsäure über (FROMM u. HILDEBRANDT, Z. f. phys. Ch. **33**, 579 und HILDEBRANDT, A. Pth. **45**, 119); ferner HILDEBRANDT (A. Pth. **48**, 451; C. **1903**, II, 132): Tanaceton bewirkt beim Gebrauch eine 10 Minuten lang anhaltende Steigerung des Blutdrucks und vermindert die Pulszahl, steigert aber die Höhe, später wächst die Pulszahl wieder. Vgl. auch JÜRSS „Beiträge zur Wirkung des Thujons"; J. zeigt, daß man mit

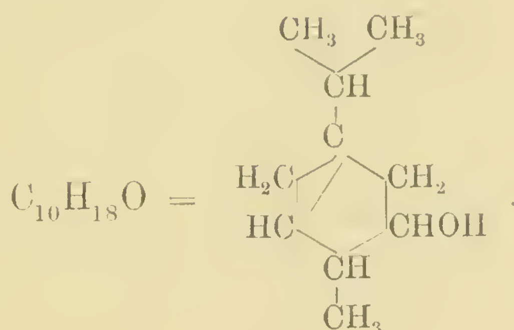
größeren Mengen Thujon direkt aus Jodkalium Jod abspalten kann, so daß bei arzneilichem Thujongebrauch Jodkalium gemieden werden muß und umgekehrt, während Fenchon diese Wirkung nicht hat. Über die weiteren ausführlich beschriebenen Wirkungen des Thujons vgl. Originalarbeit. Es sei hervorgehoben, daß das Thujon phosphorartige Degeneration der Leber mit Fetteinlagerung bewirkt, analog der Pulegonvergiftung, nur nicht so konstant und weniger intensiv. Bei der Thujonvergiftung kommt noch eine zweite pathologisch-anatomische Veränderung der Leber vor, welche sich auf die Gallengänge bezieht und zur Bildung von Gallengangzylindern führen kann. Eine dritte pathologisch-anatomische Veränderung der Leber hängt mit dem Zugrundegehen größerer Mengen von Blutkörperchen zusammen und zeigt sich in einer Ablagerung eisenhaltiger Schlacken dieses Destruktionsprozesses. Die Nierenveränderungen können als Nephritis parenchymatosa bezeichnet werden. Die thujonhaltigen Öle rufen primäre Exzitation des Zentralnervensystems hervor; die bisher angenommene curare Wirkung ist nicht vorhanden, auch ist die tödliche Dosis des Thujons für Warmblüter größer, als man bis jetzt angenommen hat. — Vgl. auch die Angaben von Matzel (Diss. Halle **1905**), der im Gegensatz dazu fand, daß subkutan injiziertes Thujon eine curareartige Wirkung bei Fröschen ausübt; bei einem Warmblüter (Igel) trat 50 Minuten nach der Injektion Tod ein.

Chem. Eig. des Thujons bzw. Tanacetons. In den folgenden Derivaten ist es nicht immer möglich gewesen festzustellen, ob ein Tanaceton- oder Thujonderivat vorliegt; erst die Zukunft muß schärfer unterscheiden. Da aber nur physikalische Isomerie vorliegen kann, so ist die Bezeichnung so gewählt worden, wie sie der betr. Forscher gebraucht hat. — Das Tanaceton zeigt mit den übrigen bicyklischen Ketonen, so vor allem mit dem Kampfer und Fenchon, fast nur die Ketonreaktionen gemeinsam, indem es ein Oxim, Semicarbazon usw. liefert; bei der Oxydation entsteht aus ihm hauptsächlich eine Ketosäure, in geringerer Menge wie beim Kampfer eine Dicarbonsäure, während beim Fenchon das Molekül mehr oder weniger weit abgebaut wird. Die charakteristische Wasserabspaltung aus dem Kampfer- und Fenchonoxim unter Nitrilbildung geht beim Tanaceton nur in geringer Weise vor sich. Während wir unter Wasserabspaltung vom Kampfer aus zum p- und m-Cymol, beim Fenchon zum m-Cymol kommen, invertiert z. B. Schwefelsäure das Thujon nur zum Isothujon, welches einen Fünfring besitzt; allerdings entsteht auch aus dem Tanaceton p-Cymol, aber nur unter Innehaltung gewisser Bedingungen; auch kann ferner die Bildung von Carvacrol (W., A. **286**, 108) beobachtet werden. In der Oxymethylen- und Benzylidenbildung zeigt das Tanaceton anderseits etwas Ähnlichkeit mit dem Kampfer, da eine CH_2-Gruppe dem CO benachbart steht usw.

Bei der vollständigen Reduktion unter Erhaltung des bicyklischen Systems sollte a priori das Thujon bzw. Tanacetan $C_{10}H_{18}$ zu erwarten sein; jedoch ist diese Verbindung bisher nicht dargestellt worden. — Bei der Reduktion mittels Jodwasserstoff tritt sofort Ringsprengung ein

und wir erhalten Produkte, welche den verschiedensten Systemen angehören. — Durch Reduktion des Tanacetons mit Na und Alkohol entsteht der

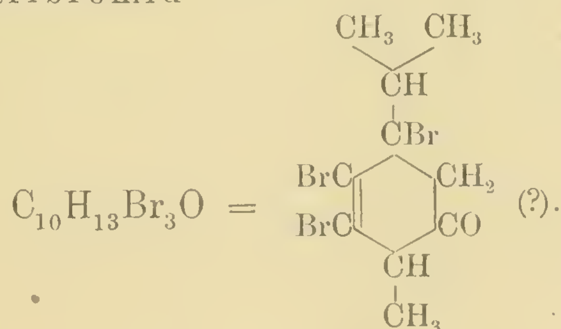
Tanacetylalkohol



Es sei daran erinnert, daß BRUYLANTS (B. **11** [1878], 451) durch Einwirkung von Wasserstoff auf Tanaceton einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ erhalten hat. Jedoch erst SEMMLER (B. **25**, 3344) stellte den reinen Tanacetylalkohol dar: Sdp.$_{13}$ = 92,5°, d_{20} = 0,9249, n_D = 1,4635; derselbe Forscher stellt den Tanacetylalkohol aus Sabinol dar (B. **33**, 1455). — WALLACH (A. **272**, 109): Sdp. 210—212°, d_{20} = 0,9265. — TSCHUGAEFF (B. **33**, 3120): $[\alpha]_D = +\ 69{,}49°$, $d_{20/4}$ = 0,9210. HALLER und MARTINE (C. r. **140**, 1298): Sdp. 209—210° (für Tanacetylalkohol durch Reduktion mit reduziertem Nickel im Wasserstoffstrom nach SABATIER und SENDERENS erhalten). — Über die weiteren Eigenschaften und Derivate des Tanacetylalkohols vgl. diesen Alkohol selbst, außerdem die Tanacetene, Bd. II, S. 286; dasselbe gilt vom Tanacetylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, -bromid usw. — Ebenso vgl. über den Tanacetylessigester usw. den Tanacetylalkohol. Den Thujylessigester erhielt WALLACH (A. **314**, 166), als er Thujon mit Bromessigester und Zinkstaub kondensierte: Sdp.$_{14}$ = 154—164°; die daraus dargestellte Thujolessigsäure $C_{10}H_{16}{<}^{OH}_{CH_2 \cdot COOH}$ schmilzt bei 90—91°.

Den freien Halogenen gegenüber erweist sich das Thujon scheinbar vielfach wie eine ungesättigte Verbindung, jedoch nimmt man z. B. beim Bromzusatz zwar eine Entfärbung, aber auch sofortige Bromwasserstoffentwicklung wahr. Bei weiterer Einwirkung von Brom entsteht das

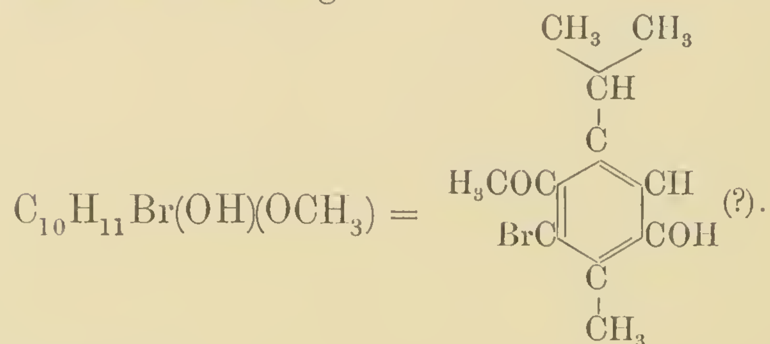
Thujontribromid



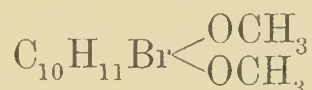
Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man nach WALLACH (A. **275**, 179; **286**, 109), indem man nicht mehr als 5 g reines Thujon auf einmal in Arbeit nimmt und diese Quantität in 30 ccm Ligroin löst, mit 5 ccm Brom versetzt usw.; Smp. 122°, neutral. Das Verhalten der Bromatome

ist bei der Behandlung mit Natriummethylat usw. von verschiedener Art. Wird das Tribromid mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung schließlich 3 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man

die Verbindung



Diese hat nicht mehr den Charakter eines Ketons, sondern den eines aromatischen Phenols; Smp. 156—157°. Die Acetylverbindung $C_{10}H_{11}Br<{OCH_3 \atop O(C_2H_3O)}$ schmilzt bei 64°, der Dimethyläther



schmilzt bei 42—43°. — Auch die der Methylverbindung entsprechende Äthylverbindung $C_{10}H_{11}Br(OH)(OC_2H_5)$ stellte Wallach dar; sie schmilzt bei 144—145°. — W. (a. a. O., S. 114) führte das Tribromid in Eisessiglösung mittels Natriumacetat wahrscheinlich in eine Verbindung $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCOCH_3)$ über, welche nach dem Kochen mit Eisenchlorid bei nachfolgender Destillation mit Wasserdampf ein gelbes Öl mit ausgesprochenem Chinongeruch lieferte. Aus diesen Tatsachen schließt W., daß dem Thujontribromid und den aus ihm dargestellten Derivaten die angegebenen Formeln zukommen. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit diese Formeln den Tatsachen entsprechen.

Bei der Einwirkung von Jod auf Tanaceton gibt Bruylants (B. **11** [1878], 451) an, Cymol erhalten zu haben.

Gegen freie Halogenwasserstoffsäuren ist das Tanaceton verhältnismäßig beständig, so daß man es in absoluten Lösungsmitteln mit trocknem HCl oder HBr selbst einige Zeit lang erwärmen kann, ohne daß es, bis auf physikalische Veränderung des Moleküls, eine Umwandlung erleidet. Erhitzt man es mit HCl einige Stunden hindurch auf 200°, so entsteht nach W. (A. **323**, 372) Cymol. Von wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren wird es zu Isothujon isomerisiert, auch in Cymol umgewandelt. — Bei der Behandlung des Tanacetons mit PCl_5 gibt Bruylants (B. **11**, 451) an, die Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$, alsdann $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol erhalten zu haben.

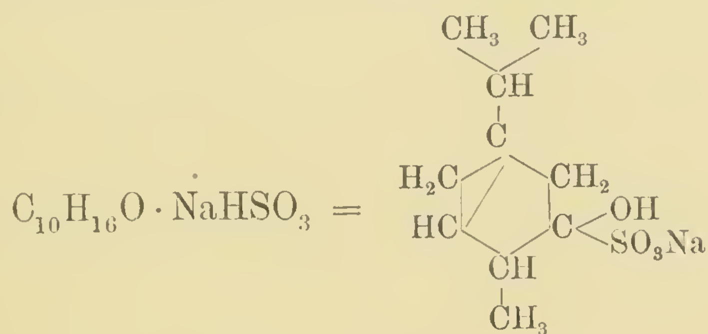
Das Verhalten des Thujons gegen wasseranlagernde und -abspaltende Mittel wurde wiederholt gestreift. Durch verdünnte Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Phosphorsäure usw. wird das Tanaceton im Gegensatz zum Kampfer und Fenchon viel leichter angegriffen, da der Dreiring des Tanacetons bedeutend leichter aufsprengbar ist; es ähnelt das Tanaceton hierin mehr den Vertretern des Tetroceansystems, also

dem Pinen und seinen Abkömmlingen. Das bei der Invertierung mit verd. Säuren entstehende Isothujon wird weiter unten abgehandelt werden. — Die Überführung in

Cymol $C_{10}H_{14}$ wurde ebenfalls bereits erwähnt. BRUYLANTS (B. 11, 451) läßt auf Tanaceton P_2S_5, P_2O_5, $ZnCl_2$ oder Jod einwirken und erhält auf diese Weise Cymol, ebenso bei der Einwirkung von PCl_5 neben $C_{10}H_{15}Cl$; vgl. W. (A. **323**, 372; **336**, 274). Neben Cymol entsteht, da viele dieser wasserabspaltenden Mittel gleichzeitig Oxydation bewirken, das

Carvacrol $C_{10}H_{14}O$. WALLACH (A. **286**, 108) kocht 15 g Tanaceton mit 44 g gelbem kristallisiertem Eisenchlorid, 150 ccm H_2O und 40 ccm Eisessig bis zur Reduktion des Eisenchlorids usw.; 25—30 % bei 234° siedenden Carvacrols wurden erhalten. Auch beim Erhitzen des Tanacetons auf höhere Temperatur entsteht neben Carvotanaceton das Carvacrol. — Vgl. auch SCHWEIZER, der aus dem Öl von *Thuja occidentalis* ebenfalls Carvacrol erhalten hat (A. **52**, 398).

Bisulfitverbindung des Tanacetons

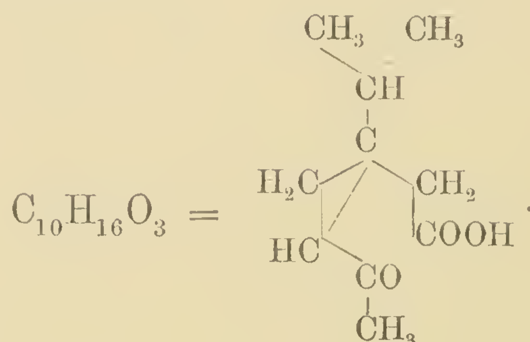


wurde zuerst von BRUYLANTS (B. **11** [1878], 451) dargestellt; perlmutterähnliche, in Äther und Benzol unlösliche Schüppchen. Alkalien usw. machen aus der Bisulfitverbindung das Tanaceton wieder frei. Die Bisulfitverbindung des Tanacetons bildet sich nicht schnell; am besten verfährt man nach SEMMLER (B. **25**, 3343) so, daß man der inhomogenen Mischung von Rainfarnöl und Bisulfitlösung etwas Alkohol hinzusetzt und längere Zeit stehen läßt.

Von Oxydationsmitteln wird das Tanaceton sehr leicht angegriffen. Nach BRUYLANTS (B. **11**, 451) wird es durch Chromsäure zu Essig- und Propionsäure oxydiert, durch Salpetersäure soll es in Kampfersäure übergeführt werden (?). — Die Empfindlichkeit des Tanacetons gegen Oxydationsmittel rührt aber nicht etwa, wie WALLACH zuerst annahm, von einer doppelten Bindung im Tanacetonmolekül her, sondern ist zweifellos dem eigentümlichen bicyklischen System zuzuschreiben, indem das Bestreben vorliegt, mit Hilfe von Oxydationsmitteln den Fünfring zu sprengen.

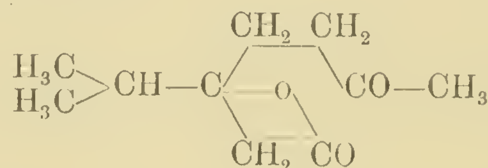
Die Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde gleichzeitig von WALLACH und SEMMLER ausgeführt (W., A. **272**, 113 und S., B. **25**, 3347). Bei dieser Oxydation werden zwei Ketosäuren, die α- und β-Tanacetonketocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ gewonnen, jedoch entsteht primär immer zuerst die α-Säure, aus welcher alsdann durch Ringsprengung die ungesättigte β-Säure entsteht. Diese Konstitutionsverhältnisse wurden von TIEMANN u. SEMMLER (B. **30**, 431) und von SEMMLER (B. **33**, 275) aufgeklärt.

α-Tanacetonketocarbonsäure (α-Thujaketocarbonsäure) (die Bezeichnung α- und β- hat bei diesen Ketosäuren usw. nichts mit dem α- und β-Thujon zu tun)



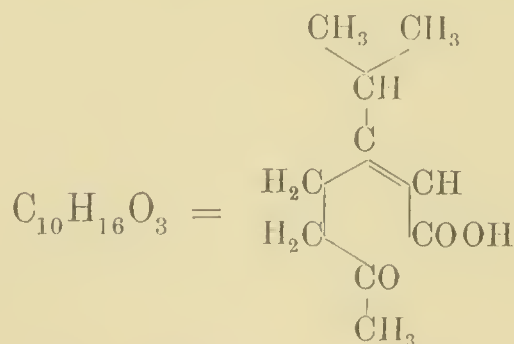
Oxydiert man Tanaceton mit verd. Kaliumpermanganatlösung (2 Atome Sauerstoff) in der Kälte, so ist man imstande, quantitativ zur α-Ketosäure zu kommen (W., A. **272**, 113; **275**, 164; S., B. **25**, 3347; Tiemann und Semmler, B. **30**, 431): Smp. 75—76° bzw. 74,5°; sie dreht rechts und ist eine einbasische Säure. Nach Wallach (A. **336**, 267) beträgt: $[\alpha]_D = + 191{,}99^0$ (Äther) aus β-Tanaceton und $[\alpha]_D = + 192^0$ aus α-Tanaceton (a. a. O., S. 252). Die α-Ketoximsäure $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ schmilzt bei 168,5°. Erhitzt man die α-Tanacetonketosäure im Vakuum, bis Sieden eintritt, so wird die α-Tanacetonketosäure in die ungesättigte β-Säure umgewandelt, indem Ringsprengung eintritt. Die α-Säure kristallisiert, und zwar in Blättchen, bedeutend schwerer aus Wasser aus als die β-Säure, welche leichter und in Nadeln herauskommt. Das Semicarbazon der α-Säure (W., B. **30**, 426; C. **1896**, I, 856) schmilzt bei 182—183°.

Durch Behandlung mit mäßig konz. Schwefelsäure geht nach Tiemann und Semmler (B. **29**, 543) die α-Tanacetonketosäure in das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Smp. 63° über



(vgl. Terpineol).

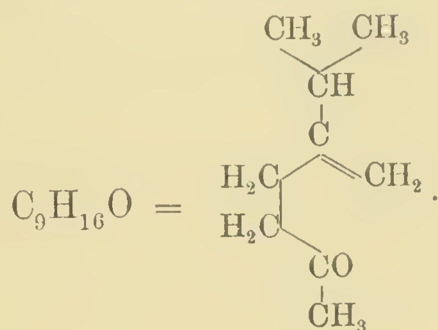
Die β-Tanacetonketocarbonsäure (β-Thujaketocarbonsäure)



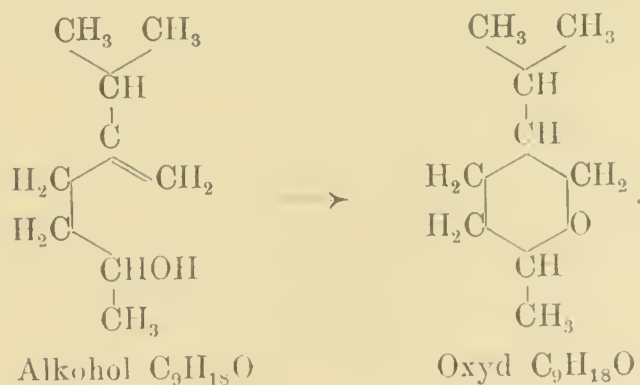
wird aus der α-Säure gewonnen entweder durch Erwärmen für sich oder mit Wasser oder verd. Säuren: Smp. 78—79° (A. **272**, 114; B. **25**, 3347); sie kristallisiert in Nadeln und löst sich in etwa 70 Tl. siedenden Wassers, während sich die α-Säure schon in 40 Tl. löst. Das Oxim $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$

schmilzt bei 104—106° bzw. 103°; das Semicarbazon (W., B. **30**, 426; C. **1896**, I, 546) schmilzt bei 190°. — Über die Konstitution der α- und β-Säure vgl. TIEMANN und SEMMLER (B. **30**, 432). — Erhitzt man die α-Säure, so entsteht, wie gezeigt wurde, die β-Säure. Bei weiterem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht das

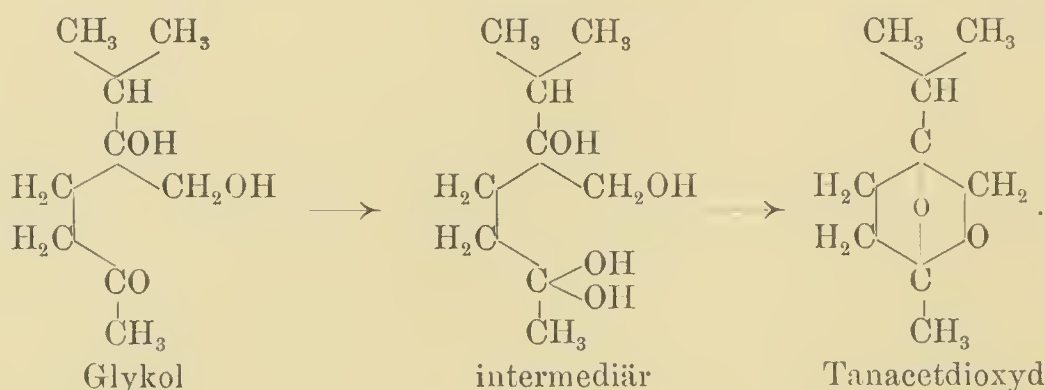
Keton Thujaketon (Tanacetketon)



Da nach SEMMLER die α-Ketosäure durch Erhitzen in die β-Ketosäure übergeht, so müssen wir annehmen, daß das Keton durch einfache CO_2-Abspaltung sich aus der β-Ketosäure bildet. Daneben entsteht (A. **272**, 116) in kleinerer Menge eine flüssige Säure. Das Keton riecht nach Amylacetat: Sdp. 184—186°, $d_{20} = 0{,}854$, $n_D = 1{,}44104$, M. R. = 43,29, während $C_9H_{16}O\overline{|}$ = 43,32 verlangt, es ist also ein ungesättigtes Keton; Benzylidenverbindung (WALLACH, B. **30**, 425), Smp. 170°. Das Keton geht mit Chlorzink behandelt in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} über, der ungesättigt ist und bei 160° siedet. W. (A. **275**, 166) führt das Tanacetketon in Hydropseudocumol über, den soeben erwähnten Kohlenwasserstoff C_9H_{14}: $d_{19} = 0{,}844$, $n_D = 1{,}47194$; mit Brom entsteht ein bei 72° schmelzendes Bromid, ferner ein bei 222—225° schmelzendes Bromid; Salpetersäure führt den Kohlenwasserstoff in ein Trinitroprodukt vom Smp. 182° über. Nach allen diesen Reaktionen liegt in dem Kohlenwasserstoff C_9H_{14} ein Dihydropseudocumol vor. — Das Thujaketon führt W. durch Reduktion mit Na und Alkohol in den Alkohol $C_9H_{17}OH$ über: Sdp. 185—187°, $d_{21} = 0{,}848$, $n_D = 1{,}4458$, M. R. = 44,64, ber. für $C_9H_{17}OH\overline{|}$ = 44,65. Dieser Alkohol geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in das isomere Oxyd $C_9H_{18}O$ über: Sdp. 149—151°, $d_{20} = 0{,}847$, $n_D = 1{,}42693$. Wir haben folgenden Übergang:

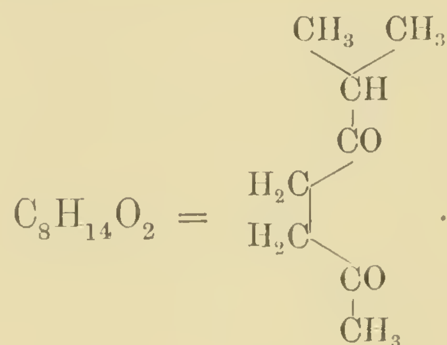


Selbstverständlich liegt auch die Möglichkeit vor, daß wir es nicht mit einem δ-Oxyd, sondern mit einem γ-Oxyd zu tun haben. WALLACH und LAZELL erhalten bei der Oxydation des Alkohols $C_9H_{17}OH$ ein Glycerin $C_9H_{17}(OH)_3$, Sdp.$_{10}$ = 160—165°, das mit verd. Schwefelsäure erwärmt ein pinolartig riechendes Oxyd gibt, das bromiert ein Bromid $C_9H_{15}BrO_2$ vom Smp. 124,5° liefert. — Durch Oxydation des Thujaketons mit Kaliumpermanganat (1 Atom O.) wird nach T. und S. (B. **30**, 440) primär ein Ketoglykol $C_9H_{18}O_3$ erhalten, welches bei der Destillation im Vakuum plötzlich Wasser abspaltet und in ein Dioxyd $C_9H_{16}O_2$ übergeht: Sdp.$_{19}$ = 72—75°, d_{20} = 0,9775, n_D = 1,4450, M. R. = 42,50 (ber. für $C_9H_{16}O_2$ = 42,69). Dasselbe Dioxyd entsteht auch, wenn man das Ketoglykol $C_9H_{18}O_3$ im Dampfstrom destilliert; aber auch in wäßrigen Lösungen geht diese Abspaltung bereits vor sich. Wir haben folgende Reaktionen:

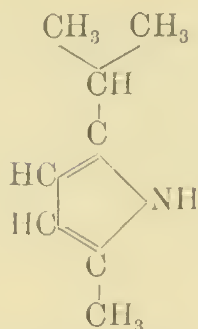


Durch Oxydation der β-Tanacetonketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ erhielten T. und S. (B. **30**, 433) das

ω-Dimethyllävulinsäuremethylketon

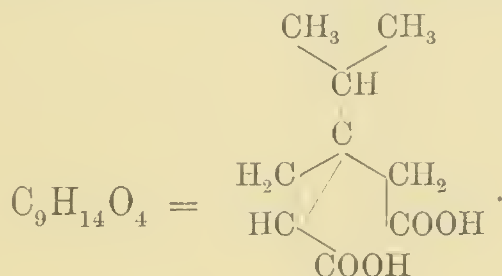


Durch die Aufklärung der Konstitution dieses Diketons war auch die Konstitution der β-Tanacetketosäure gegeben. Das Keton entsteht bei vorsichtiger Oxydation der β-Tanacetketosäure mit Kaliumpermanganat, Sdp.$_{23}$ = 102—106°, d_{20} = 0,9402, n_D = 1,4321, M. R. = 39,21, ber. für $C_8H_{14}O_2$ = 39,47; es ist in 30 Tl. Wasser lösl., so daß man am besten nach dem Abtreiben mit Wasserdampf das Destillat beim Ausäthern aussalzt. Das Dioxim $C_8H_{14}(NOH)_2$ schmilzt bei 132°. Mit alkalischer Bromlösung entsteht aus ihm ω-Dimethyllävulinsäure vom Smp. 32° und Sdp.$_{20}$ = 145—146°. Das Diketon läßt sich als 1,4-Diketon mit alkoh. Ammoniak in α-Methyl-α-isopropylpyrrol

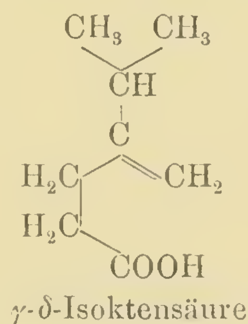


überführen: $d_{20} = 0{,}9051$, $n_D = 1{,}4988$, M.R. = 39,88 (ber. für $C_8H_{13}N$ = 39,86).

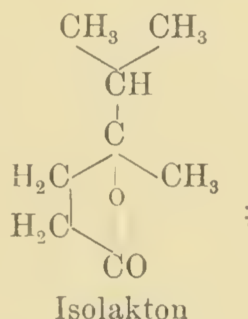
α-Tanacetondicarbonsäure (Tanacetogendicarbonsäure)



Diese Säure wurde zuerst von Semmler (B. **25**, 3348) dargestellt aus der *α*-Tanacetonketosäure mit alkalischer Bromlösung: Smp. 141,5°; sie dreht rechts. Dieselbe Säure wurde von Fromm (B. **31**, 2030), sowie von Fromm und Lischke (B. **33**, 1193) durch Oxydation von Sabinol mit Kaliumpermanganatlösung erhalten. Ferner liefert Sabinenketon (Semmler, B. **35**, 2045) glatt *α*-Tanacetondicarbonsäure beim Oxydieren mit alkalischer Bromlösung. Die Säure ist zweifellos zweibasisch; sie liefert nach Semmler (B. **25**, 3349) das Anhydrid $C_9H_{12}O_3$ vom $Sdp._{16}$ = 171,5° und Smp. 55°. — Nach Fr. und L. geht sie beim Erhitzen auf 200—240° unter Entwicklung von CO_2 in ein Gemisch von *γ, δ*-Isoktensäure und Isolakton über, denen ich folgende Konstitutionsformeln zuschreibe:



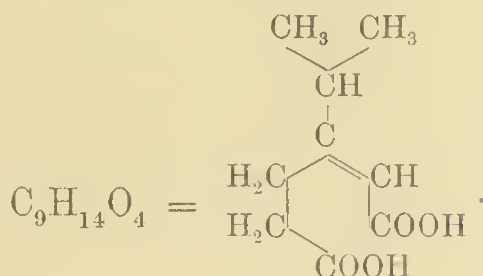
γ-*δ*-Isoktensäure



Isolakton

es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß sich auch *δ*-Lakton bildet. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht neben der *α*-Dicarbonsäure nach S. Isopropylbernsteinsäure.

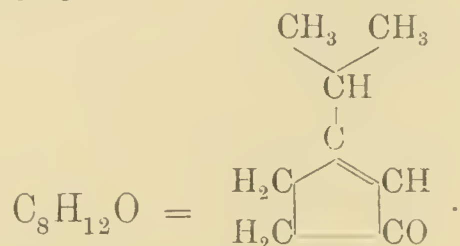
β-Tanacetondicarbonsäure



SEMMLER (B. **25**, 3349) erwähnt, daß man bei der Darstellung der α-Dicarbonsäure nicht immer diese Säure vom Smp. 141,5° erhalte. Alsdann stellten S. und T. (B. **30**, 432, 435), sowie gleichzeitig WALLACH (B. **30**, 424) diese Säure dar. T. und S. finden den Smp. 116—118°; die Säure ist zweibasisch. Durch Oxydation der β-Tanacetondicarbonsäure mit $KMnO_4$ erhielten T. und S.

ω-Dimethyllävulinsäure $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Smp. 32° (vgl. oben unter Diketon $C_8H_{14}O_2$). — Destilliert man α- oder β-tanacetondicarbonsauren Kalk, so erhält man das

Tanacetophoron

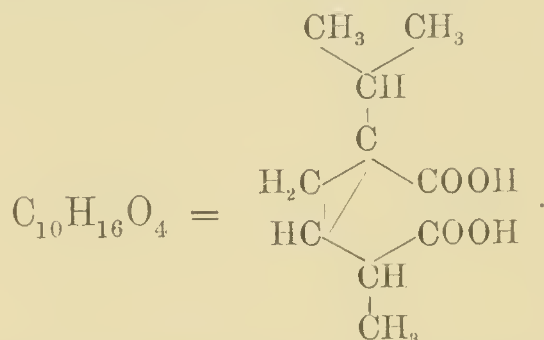


SEMMLER (B. **25**, 3350) erhielt dieses Keton von folgenden Eigenschaften: $Sdp._{13}$ = 89—90°, im Geruch dem Kampferphoron sehr ähnlich. d_{20} = 0,9378, n_D = 1,4817, M.R. = 37,67 ($C_8H_{12}O\ulcorner$ = 36,76). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (T. und S., B. **30**, 439) gibt das Tanacetophoron

ω-Dimethyllävulinsäure.

Tanacetogensäure $C_9H_{14}O_2$ gewann SEMMLER (B. **25**, 3346), als er Tanaceton mit alkalischer Bromlösung behandelte; $Sdp._{15}$ = 113,5°.

Homo-α-Tanacetondicarbonsäure



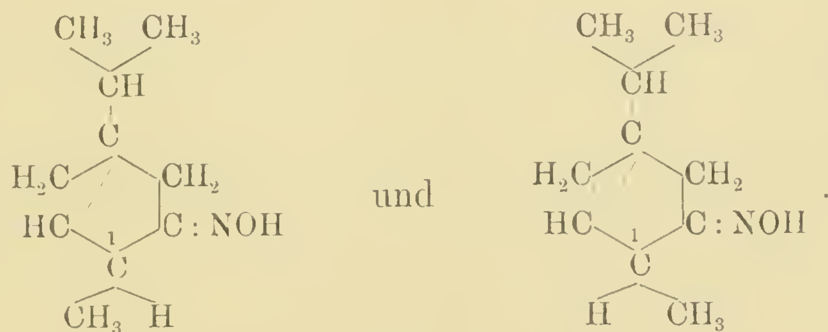
Diese Säure erhielt SEMMLER (B. **36**, 4367) in quantitativer Ausbeute aus dem Benzylidentanaceton durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Smp. 148°. Sie liefert mit Essigsäureanhydrid gekocht ein Anhydrid vom $Sdp._{15}$ = 157—158°, d_{20} = 1,0968, n_D = 1,4688, M.R. = 46,1 (ber. für $C_{10}H_{14}O_3$ = 45,98). Diese Dicarbonsäure dürfte ev. identisch sein mit der von WALLACH (A. **275**, 180) erhaltenen Säure $C_{10}H_{16}O_4$, für welche er einen Smp. 146—147° angibt; W. oxydiert Thujon mit alkal. Bromlösung, indem er die Reagentien zwei Wochen lang in Berührung läßt.

Wie eingangs erwähnt, liefern sämtliche Tanacetone, die des Rainfarn-, Thuja-, Absinth-, Salbeiöls usw., wie SEMMLER zuerst konstatierte, dieselbe α-Tanacetondicarbonsäure, so daß damit die physikalischen Isomerien der einzelnen Tanacetone durch das Verschwinden der Asymmetrie des methylierten Kohlenstoffatoms bewiesen waren. Auch WALLACH er-

hielt späterhin aus den verschiedenen Tanacetonen dieselben Oxydationsprodukte. SEMMLER regenerierte aus dem rechtsdrehenden Tanacetonoxim vom Smp. 52° das Tanaceton, ebenso aus dem linksdrehenden flüssigen Tanacetonoxim aus dem Thujaöl Tanaceton. Beide Tanacetone gaben bei der Oxydation dieselben Säuren von demselben Drehungsvermögen.

Einwirkungsprodukte der Stickstoffabkömmlinge (Hydroxylamin, Semicarbazid usw.) auf Thujon bzw. Tanaceton.

Tanacetonoxime $C_{10}H_{16}:NOH$ =

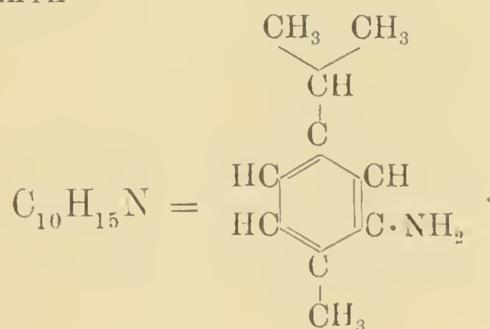


Während die meisten bisher besprochenen Derivate des Tanacetons stets nur in einer Modifikation erhalten wurden, da das asymmetrische Kohlenstoffatom 1, ausgenommen beim Tanacetylalkohol, zerstört wurde, bleibt bei der Darstellung der Oxime die Asymmetrie erhalten. Je nachdem die CH_3-Gruppe in cis- oder trans-Stellung zur C_3H_7-Gruppe steht, resultieren optisch ganz verschiedene Tanacetonoxime, die aber nicht optische Antipoden sind; auch die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Oxime werden verschieden sein. Es liegen demnach dieselben Verhältnisse vor wie bei den Menthonoximen.

Das Tanacetonoxim (β-Thujonoxim) erhielt zuerst SEMMLER aus dem Tanaceton des Rainfarnöls (B. **25**, 3344): Smp. 51,5°, Sdp.$_{20}$ = 135 bis 136°, zentimeterlange Prismen, rechtsdrehend. Auch WALLACH (A. **277**, 159) erhielt dasselbe Oxim und beobachtete den Smp. 54—55°. TSCHUGAEFF (B. **34**, 2277) gibt an $[\alpha]_D = +108{,}46^0$ (in Alkohol, $c = 21{,}79$), $[\alpha]_D = +105{,}1^0$ (Methylalkohol, W., A. **336**, 267). — Aus dem Tanacetonoxim wird zwar mit konzentrierteren Schwefelsäuren Tanaceton regeneriert, jedoch findet dabei teilweise Isomerisation statt; die Ausbeute an regeneriertem Tanaceton ist gering, hauptsächlich entsteht

Carvacrylamin

$C_{10}H_{15}N$ =



Nach SEMMLER (B. **25**, 3352; D.R.P. 69327, FRDL. III, 886) erhitzt man eine Lösung von 100 Tl. der Oxime (sei es aus Rainfarn-, Absinth-, Salbei- oder Thujaöl) mit 117,5 Tl. 50%iger Schwefelsäure und 100 Tl. 50%igen Alkohols am Rückflußkühler usw.; man gießt in Wasser, entfernt das regenerierte Tanaceton usw. durch Ausschütteln mit Äther und gewinnt die Base aus der schwefelsauren Lösung: Sdp.$_{13}$ = 118—121°, d_{20} = 0,9442, n_D = 1,5387, M.R. = 49,30, während sich für $C_{10}H_{15}N\overline{|}$ = 49,01 ber. Das Carvacrylamin liefert ein schwerl. Sulfat usw.: durch Behandlung mit salpetriger Säure geht es in Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ über: Sdp.$_{16}$ = 119°, d_{20} = 0,9782, n_D = 1.5228. — Über Carvacrylaminchlorhydrat vgl. auch die Angaben WALLACHS (A. **279**, 383; **286**, 95), der Tanacetonoxim mit Chlorzink behandelt.

Nach TIEMANN (B. **30**, 325) erhält man auch mit Zinkchlorid aus dem Oxim Carvacrylamin.

Über die Darstellung des Oxims vgl. auch RIMINI (C. **1900**, I, 1025): aus Äther prächtige Schuppen. Durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Amylnitrat erhielt R. das Tanacetyliminnitrat(?); mit salpetriger Säure in wäßriger Lösung gewann R. aus dem Oxim die

Tanacetonoximpernitrosoverbindung $C_{10}H_{16}:N\cdot NO_2$; diese entwickelt beim Erhitzen rote Dämpfe, gibt bei der Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Alkali N_2O und Tanaceton und liefert mit NH_2OH das Tanacetonoxim, mit konz. H_2SO_4 Stickoxydul und ein öliges, mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat bilden mit dem Pernitrosotanaceton dasselbe Semicarbazon des Tanacetons vom Smp. 177—178°, das auch direkt aus den Tanacetonen gewonnen wurde.

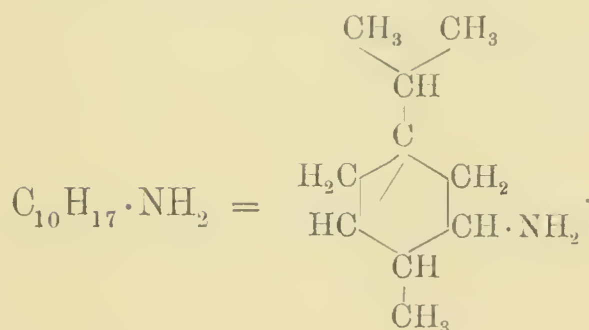
Das Tanacetonoxim (β-Thujonoxim) erhält man auch, wenn man diejenigen Öle oximiert, welche das Tanaceton in einigermaßen größerer Menge enthalten; sobald aber das α-Thujon überwiegt, bleibt das Tanacetonoxim lange flüssig, erst bei starker Abkühlung scheidet es sich aus.

Das α-Thujonoxim gewinnt man aus denjenigen Ölen, die reich an α-Thujon sind, so besonders aus dem Thujaöl. WALLACH (A. **272**, 109) erhielt ein Oxim, als er das Thujon (Thujaöl) mit Hydroxylamin behandelte. Gleichzeitig zeigt SEMMLER (B. **25**, 3351), daß das Oxim wohl den richtigen Siedepunkt des festen Oxims zeigt, es „drehte aber die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links". Dieselben Verhältnisse betont S. nochmals (B. **27**, 897). Besonders dieser Grund veranlaßt S., die Verschiedenheit der einzelnen Tanacetone auszusprechen. Diese auffallende konstante Verschiedenheit der Oxime ist vollkommen genügend, um die physikalische Isomerie der Tanacetone zu fordern; es gibt keinen besseren Beweis für die Verschiedenheit derartiger isomerer Verbindungen, wie auch die Geschichte der isomeren Menthone lehrt. Auch WALLACH kam späterhin zu der Überzeugung (A. **336**, 247), daß die Tanacetone, welche das feste Oxim und diejenigen, die das flüssige Oxim liefern, nicht identisch, sondern physikalisch isomer sind, indem er als weiteren Beweis die Verschiedenheit der Semicarbazone anführte.

Derivate der Thujonoxime.

Thujyl- bzw. Tanacetylamine

$C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ =



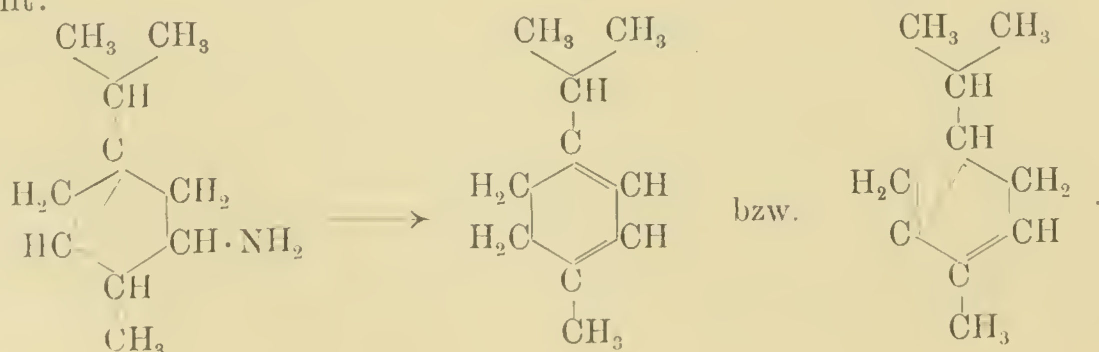
Man kann diese Amine wiederum auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, indem man entweder die Thujone mit Ammoniumformiat nach LEUCKART erhitzt oder die Thujonoxime mit Na und Alkohol reduziert. Ersteren Weg schlug WALLACH für α-Thujon des Thujaöls ein (A. **272**, 99, 109): Sdp. 198—199°; das Sulfat dieser Base ist verhältnismäßig schwer löslich, das Chlorhydrat zerfällt ganz glatt beim Erhitzen in Salmiak und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, den W. „Thujen" (s. unten) nennt: Sdp. 172—175°, $d_{20} = 0{,}840$, $n_D = 1{,}4761$. — SEMMLER (B. **25**, 3345) schlägt gleichzeitig den zweiten Weg ein und reduziert das feste Tanacetonoxim mit Na und Alkohol; das Amin siedet unter 14 mm Druck bei 80,5°, $d_{20} = 0{,}8743$, $n_D = 1{,}462$; durch trockne Destillation des Chlorhydrats entsteht das „Tanaceten" (s. unten) $C_{10}H_{16}$: Sdp.$_{14}$ = 60—63°, $d_{20} = 0{,}8408$, $n_D = 1{,}476$, M. R. = 45,67 (ber. für $C_{10}H_{16}|\overline{2}$ = 45,38). — WALLACH (A. **286**, 96) stellt ebenfalls β-Thujylamin aus dem festen Tanacetonoxim dar: Sdp. 195°, $d_{20} = 0{,}8735$, $n_D = 1{,}4608$; das Carbonat schmilzt bei 106—107°, das Nitrat ist ziemlich schwerl. in Wasser und schmilzt bei 167—168°, das Chlorhydrat fällt aus ätherischer Lösung der Base gallertartig aus und schmilzt bei 260—261°, der Phenylharnstoff $CO<^{NH \cdot C_6 \cdot H_5}_{NH \cdot C_{10}H_{17}}$ schmilzt bei 120°.

TSCHUGAEFF (B. **34**, 2276) beschäftigt sich ebenfalls mit dem Tanacetylamin und gewinnt es aus dem festen Tanacetonoxim, indem er dieses mit Natrium und Alkohol reduziert: $d_{20/4} = 0{,}8712$, $[\alpha]_D = +101{,}00°$; das schwerlösliche Nitrat zeigte $[\alpha]_D = +82{,}03°$ ($c = 1{,}947$). Bei der erschöpfenden Methylierung wurde $C_{10}H_{17}(CH_3)_3NJ$ erhalten, $[\alpha]_D = +42{,}61°$ ($c = 3{,}979$); das Trimethyltanacetylammoniumhydroxyd wurde aus dem Jodid durch Digerieren mit Silberoxyd in wäßriger Lösung gewonnen. Durch trockne Destillation des Hydroxyds wurde nun ein Tanaceton erhalten, das zweifellos noch bicyklisch und wahrscheinlich identisch ist mit einem der Tanacetene, die nach der Xanthogensäuremethode gewonnen wurden (vgl. Bd. II, S. 287 „Tanacetene"). Bei der trocknen Destillation des erwähnten Hydroxyds wurde als Nebenprodukt das Dimethylthujylamin $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$ gewonnen: Sdp. 213,5—214°, $d_{20/4} = 0{,}8606$, $[\alpha]_D = +141{,}76°$; sein Nitrat ist schwerlöslich.

Über Umwandlung des Tanacetylamins in eine isomere Base durch Halogenwasserstoff s. KISHNER, Chem. Ztg. 27 [1903], 1256.

Zur Konstitution der Tanacetylamine ist zu bemerken, daß man es zweifellos mit bicyklischen Aminen zu tun hat, sei es, daß man vom festen Tanacetonoxim (Smp. 54°) ausgeht, oder daß man das flüssige α-Thujonoxim als Ausgangsmaterial wählt; stets wird die bicyklische Natur erhalten bleiben. Aber die Tanacetylamine können in verschiedenen optisch isomeren Modifikationen existieren, zumal da in den Aminen den Ketonen bzw. Oximen gegenüber noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom hinzukommt. Es leiten sich demnach sowohl von dem β-Thujon, als auch von dem α-Thujon noch je zwei optisch aktive isomere Amine außer der inaktiven Modifikation ab. Aber wir müssen hierbei eins im Auge behalten, daß bei der Reduktion die ursprüngliche Modifikation des α- oder β-Thujonoxims nicht erhalten bleiben dürfte, sondern daß die stark alkalische Lösung auf die Stellung des an C_2 gebundenen Methyls und des Wasserstoffatoms verändernd einwirkt, genau so wie dies bei den Thujonen selbst der Fall ist. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß die aus dem festen Tanacetonoxim, sowie aus dem flüssigen α-Thujonoxim gewonnenen Amine von Hause aus zwar wohl chemisch identisch sind, aber sicher nicht physikalisch identisch sein werden, daß aber durch die Wirkung des alkoholischen Kalis vielleicht in beiden Fällen dieselbe Base entsteht; wahrscheinlich dürften aber in beiden Fällen Gemische vorliegen, die nicht immer die einzelnen Amine in gleicher Menge enthalten. Jedenfalls ist es eine sehr wichtige noch zu lösende Aufgabe, die einzelnen Amine aus dem α- und β-Thujonoxim darzustellen und zu isolieren, ferner festzustellen, in welchem Verhältnis diese aus den Oximen gewonnenen Amine zu den mit ihnen chemisch identischen Aminen stehen, die mittels Ammoniumformiat dargestellt werden.

Zur Konstitution der aus den Aminen, und zwar aus ihren Chlorhydraten, durch trockne Destillation erhaltenen Tanacetene bzw. Thujene ist zu bemerken, daß dies zweifellos keine bicyklischen Verbindungen mehr sind, daß sie also keine „eigentlichen Tanacetene“ sind, sondern daß sie monocyklische, zweifach ungesättigte Terpene darstellen, da beim Erhitzen der Chlorhydrate eine Sprengung des Dreirings stattgefunden hat. Entweder kommen wir hierbei zum Sechsring oder zum Fünfring (Isothujontypus); die Frage, ob diese Kohlenwasserstoffe Verbindungen mit einem Sechs- oder Fünfring sind, ist noch nicht entschieden. Um den Gang der Reaktion zu erläutern, sei folgende Annahme ihres Verlaufs gemacht:



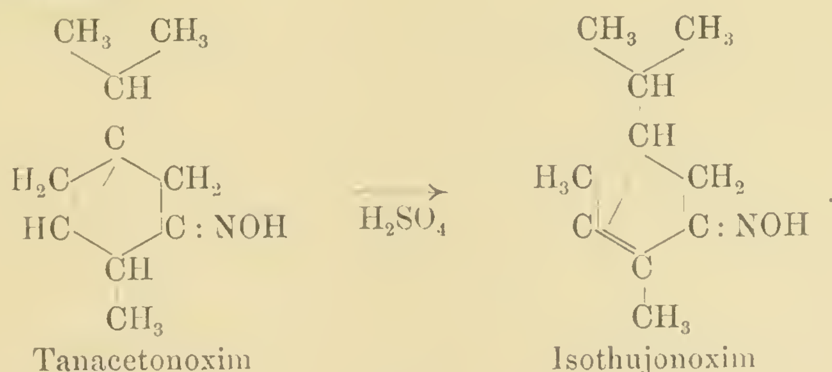
Über den Verlauf der Ammoniakabspaltung vgl. auch TIEMANN und SEMMLER (B. **30**, 443). — Über das von WALLACH (A. **286**, 99) beschriebene Thujen aus dem durch Reduktion des Isothujonoxims gewonnenen Amin vgl. Isothujon. W. gibt an, daß das Thujen in seinen Eigenschaften von den bis dahin bekannten Terpenen vollkommen abweicht. „Eine Eisessiglösung, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt eine so intensive Rotfärbung, wie ich sie bei keinem anderen Terpen beobachtet habe.“

Zweifellos ist nach den Auseinandersetzungen der Name „Tanaceten“ zu streichen für die aus den verschiedenen Tanacetylaminen gewonnenen Terpene $C_{10}H_{16}$, da der Name „Tanaceten“ reserviert bleiben muß für die bicyklischen Terpene des Tanacetontypus. Mit dem Namen Isothujen müssen anderseits die Terpene des Isothujontypus bezeichnet werden. Da es nun aber nicht feststeht, ob die aus den Chlorhydraten der Amine erhaltenen Terpene hydrierte Cymole oder Isothujene sind, so muß für sie vorläufig ein anderer Name eingeführt werden; sie sollen als „Tanacetandiëne“ bezeichnet werden, um damit anzudeuten, daß sie zwar aus Derivaten des Tanacetans hergestellt werden, daß sie aber zwei doppelte Bindungen besitzen, wodurch die Umlagerung des bicyklischen Systems in ein monocyklisches angedeutet ist.

Über die Beziehungen der Tanacetandiëne zu den Tanacetenen vgl. auch KONDAKOW und SKWORZOW (J. pr. II, **67**, 573; **68**, 105; **69**, 176, 560) sowie TSCHUGAEFF (B. **37**, 1481). KONDAKOW führt das Tanaceton durch die Tanacetene bzw. das Sabinen, welches ein semicyklisches Tanaceten darstellt, in i-Limonendibromhydrat über, so daß wir auf diese Weise einen Weg haben, um vom Tanaceton aus zum Limonen zu gelangen, d. h. wenn anderseits wirklich i-Limonenbromhydrat vorliegt.

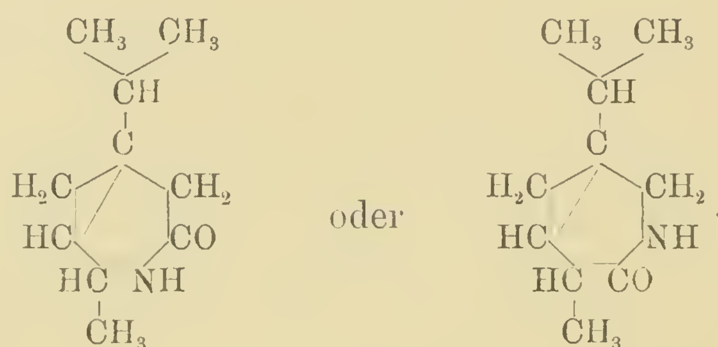
Überführung der Thujonoxime in isomere Isoxime. Es sind zwei Invertierungen der Tanacetonoxime zu unterscheiden; die eine betrifft die Überführung in das

Oxim des Isothujons. WALLACH (A. **286**, 95) trägt vorsichtig 10 g festes Tanacetonoxim vom Smp. 54—55° in 20 ccm Vitriolöl bei höchstens 55° ein. Dasselbe Oxim entsteht auch beim Behandeln von Isothujon mit Hydroxylamin (W., A. **286**, 103): Smp. 119—120°. Wir haben demnach folgenden Übergang:



Es ist gleichgültig, ob man bei dieser Invertierung vom α- oder β-Thujonoxim ausgeht, man erhält dasselbe inaktive Isothujonoxim.

Das Thujonisoxim vom Smp. 90° erhält man nach W. (A. **277**, 159), wenn man Tanacetonoxim vom Smp. 54—55° mit PCl_5 in Reaktion bringt. W. (A. **286**, 94) gibt als Eig. an: monokline Prismen; es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig wie die anderen isomeren Oxime. In einer späteren Abhandlung (A. **336** [1904], 270) kommt W. nochmals auf die Darstellung zurück. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird das Isoxim (A. **286**, 97) in die Base $C_{10}H_{18}NH$ übergeführt: Sdp. 193°, d_{20} = 0,875, n_D = 1,467256; das Chlorhydrat schmilzt bei 216°, das Nitrat bei 124°, der Phenylharnstoff $CO<^{NHC_6H_5}_{N \cdot C_{10}H_{18}}$ bei 110°; das Nitrosamin (A. **336**, 273) $C_{10}H_{18}N \cdot NO$ schmilzt bei 55—56°; das Platinsalz der Methylverbindung $[C_{10}H_{18}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ wurde ebenfalls dargestellt. — Die Umwandlung des Tanacetonoxims in das Isoxim vom Smp. 90° ist so vor sich gegangen, wie dies Beckmann für das Menthon bereits vermutete; nehmen wir an, daß das bicyklische System des Tanacetons bei der Invertierung erhalten geblieben ist, so haben wir folgende beiden Möglichkeiten:



Bei der Reduktion würde sowohl in dem einen, wie in dem anderen Falle die Ketogruppe reduziert werden, so daß man auf diese Weise zu einem bicyklischen Imin kommt.

Über die Wasserabspaltung aus dem Tanacetonoxim unter ev. Nitrilbildung berichtet Wallach (A. **277**, 160); W. glaubte ein Nitril erhalten zu haben, das mit konz. Salzsäure ein kristallisiertes Chlorhydrat bilden sollte. Jedoch hat sich später (A. **286**, 95) herausgestellt, daß sich das Nitril überhaupt nicht mit Salzsäure verbindet, sondern daß das von W. beobachtete Chlorhydrat das Chlorhydrat des von Semmler dargestellten Carvacrylamins ist. Es ist demnach noch zweifelhaft, ob überhaupt aus dem Tanacetonoxim in einigermaßen nachweisbarer Menge Nitril entsteht.

Thujon bzw. Tanacetonsemicarbazon $C_{10}H_{16}NNHCONH_2$. Es ist ohne weiteres klar, daß die verschiedenen physikalisch isomeren Tanacetone auch Semicarbazone liefern müssen, die in physikalischer Hinsicht verschieden sind. Rimini (R. A. L. V, **9**, I, 212) stellt ein Semicarbazon aus dem Pernitrosoderivat des Tanacetonoxims dar und beobachtet den Smp. 177—178°. — v. Baeyer (B. **27**, 1923) hatte bereits vorher den Smp. des Tanacetonsemicarbazons zu 171—172° angegeben; es bilde zugespitzte Prismen. — Wallach (A. **336**, 253) berichtet, daß das

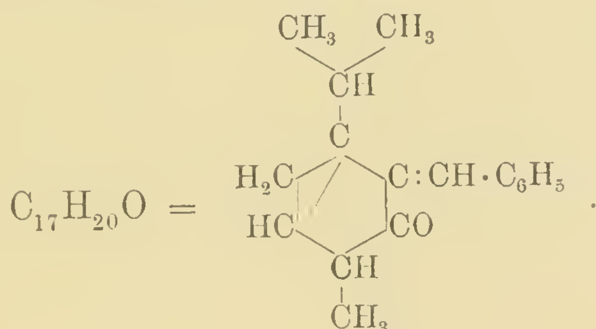
Semicarbazon des β-Thujons charakteristischen Dimorphismus zeigt; das hexagonale Semicarbazon des β-Thujons wird erhalten, wenn eine warme Lösung des Semicarbazons in Methylalkohol schnell auf 0° abgekühlt wird. Die hexagonalen Kristalle bleiben nur bei niederer Temperatur längere Zeit klar, während sie sonst bald trübe werden und in die rhombische Modifikation übergehen: das frisch auskristallisierte hexagonale Semicarbazon des β-Thujons schmilzt bei 174—175°, während das rhombische Semicarbazon des β-Thujons bei 170—172° schmilzt; $[\alpha]_D$ des β-Thujonsemicarbazons war + 215,76° bis + 221,47°.

Vom α-Thujon kennt man (W., A. **336**, 251) ein kristallisiertes und ein amorphes Semicarbazon; das kristallisierte Semicarbazon ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ = + 59,5°, Smp. 186—188°), rhombisch; das amorphe Semicarbazon ist ebenfalls rechtsdrehend, und zwar fast gleich stark wie die kristallisierte Modifikation Smp. 110°, jedoch nicht scharf.

Über das Verhalten der Semicarbazongemische des Thujons berichtet Wallach (A. **336**, 255) (vgl. daselbst).

Verhalten des Thujons bzw. Tanacetons gegen organische Moleküle.

Benzyliden-tanaceton



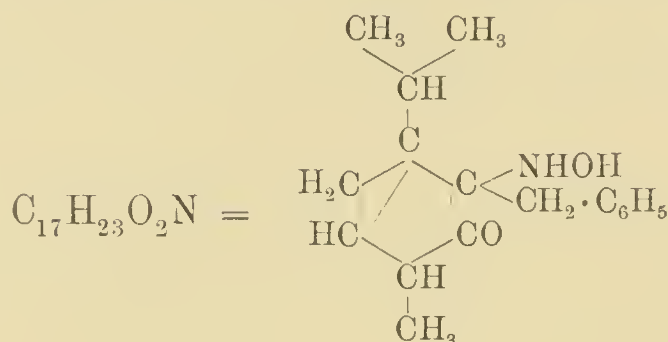
In den folgenden Verbindungen dürften bald α- bald β-Thujon-(Tanaceton-)Abkömmlinge bzw. Gemische vorliegen. Weitere Untersuchungen müssen diese Verhältnisse klären.

Semmler (B. **36** [1903], 4367) stellt diese Verbindung durch Kondensation von äquimolekularen Mengen Tanaceton und Benzaldehyd mittels Natriumalkoholat dar: $Sdp._9$ = 178°, d_{20} = 1,0298, $n_{D_{20}}$ = 1,5728. Haller (C. r. **140** [1905], 1626) erhält ebenfalls das Benzylidentanaceton, $Sdp._{12}$ = 176 bis 178°, $[\alpha]_D$ = —590° 8′ (0,5901 g in 20 ccm Alkohol). Derselbe Forscher stellt auch das Anisylidentanaceton $C_{10}H_{14}O:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, $Sdp._{14}$ = 223—224°, Smp. 85°, $[\alpha]_D$ = — 829° 3′ (0,5780 g in 20 ccm Alkohol) dar; ferner das Piperonylidentanaceton $C_{10}H_{16}O:CH\cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$, Smp. 114°, $[\alpha]_D$ = — 765° 0′ (0,4723 g in 20 ccm Alkohol). — Haller (C. r. **140** [1905], 1626) gewinnt das Benzylidentanaceton usw. mittels Natriumamid. — Daß in dem Benzylidentanaceton Semmlers noch das bicyklische System vorhanden ist, wies S. durch Aboxydation zur Homotanaceton-

dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ vom Smp. 148° nach; das Anhydrid dieser Säure siedet unter 14 mm Druck bei 157—158°.

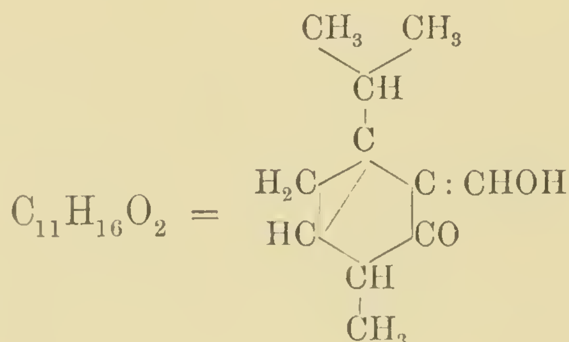
Den Dihydro-benzyliden-tanacetylalkohol $C_{17}H_{24}O$ erhält S. durch Reduktion des Benzylidentanacetons mit Na und Alkohol; es ist demnach in letzterer Verbindung sowohl die doppelte Bindung als auch die Ketogruppe reduziert worden; **Eig.**: Sdp.$_{15}$ = 181—182°, d_{20} = 0,995, $n_{D_{20}}$ = 1,5221, M.R. = 74,9 ($C_{17}H_{24}O$ $\overline{F}$ = 74,4). Durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 entsteht aus ihm ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$, Sdp.$_{15}$ = 165°. — Das Dihydrobenzyliden-tanaceton $C_{17}H_{22}O$ erhält man aus vorigem Alkohol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung: Sdp.$_{15}$ = 180—181°, d_{20} = 0,996, n_D = 1,5203; sein Semicarbazon $C_{18}H_{25}ON_3$ schmilzt bei 195°.

Das Benzyliden-tanaceton-hydroxylamin

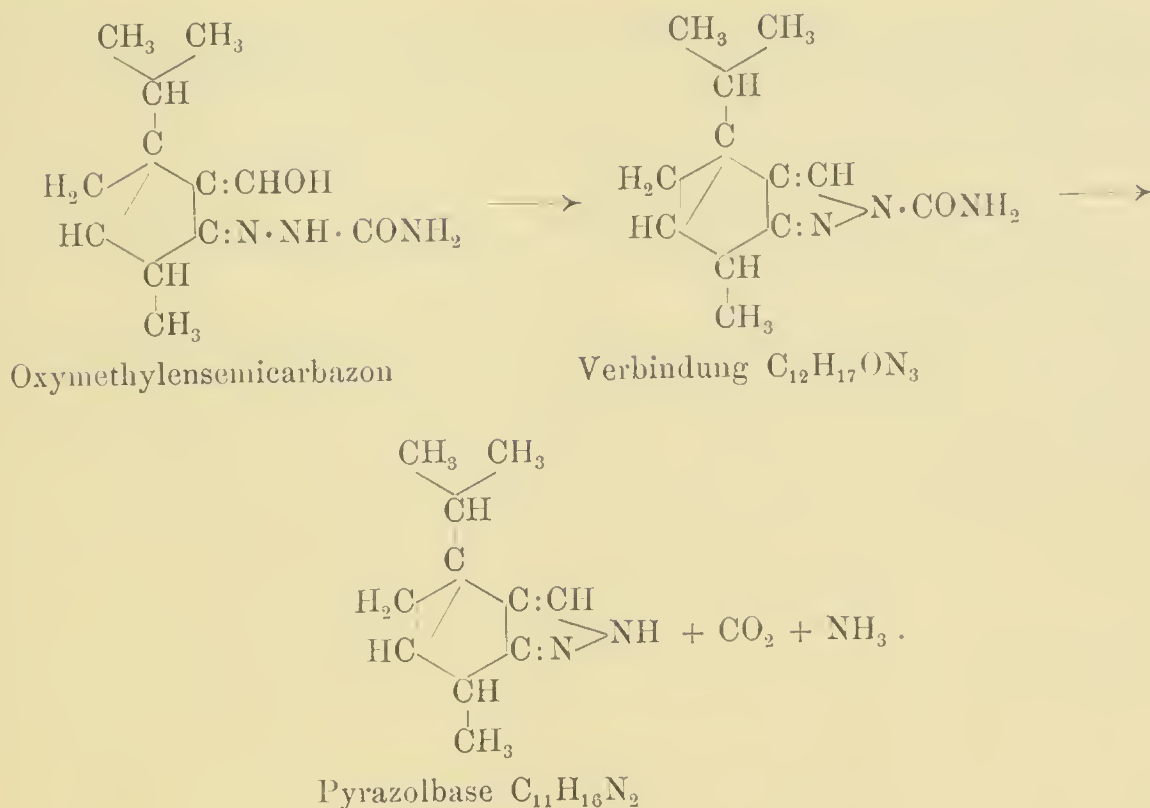


erhält S. vom Smp. 138—140°; es liefert durch Reduktion das Dihydrobenzyliden-tanacetylamin $C_{17}H_{25}ON$, Sdp.$_{25}$ = 185—190°, d_{20} = 0,975, dieses ist demnach aus dem eben erwähnten Oxamin durch Reduktion der Oxamin- zur Amin- und der Keto- zur Alkoholgruppe entstanden.

Das Oxymethylen-thujon



stellt Wallach (B. **28**, 33) dar, indem er nach dem Verfahren von Claisen Thujon mit Natrium und Amylformiat in ätherischer Lösung reagieren läßt: Smp. 40°, Sdp.$_{16}$ = 115—118°. Bei der Umsetzung mit Semicarbazid (W., A. **329**, 125) resultiert ein Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3$, Smp. 179—181°; bei Gegenwart von Schwefelsäure in Eisessiglösung bildet sich aus dem Semicarbazon eine cyklische Verbindung $C_{12}H_{17}ON_3$ vom Smp. 133—134°; die Pyrazolbase $C_{11}H_{16}N_2$ entsteht aus dem Semicarbazon vom Smp. 179—181°, das Platinsalz $(C_{11}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ schmilzt bei 188—190°; wir haben folgende Übergänge:



Oxymethylensemicarbazon — Verbindung $C_{12}H_{17}ON_3$

Pyrazolbase $C_{11}H_{16}N_2$

Die alkylierten Thujone stellt Haller (C. r. **140** [1905], 1626) dar, indem er Natriumamid auf Tanaceton in absolutem Äther einwirken und auf die gebildete Natriumverbindung Jodalkyl reagieren läßt; diese Alkylthujone lenken alle den polarisierten Lichtstrahl mehr oder weniger nach links ab:

	Sdp.	$d_{15/4}$	α (l = 50 mm)	Smp. der Semicarbazone
Methylthujon	90° (16 mm Druck)	0,9102	− 7° 24′	164° bzw. 183—184°
Äthylthujon	93—94° (13 mm)	0,9155	− 22° 9′	131° bzw. 171°
Propylthujon	107—110° (16 mm)	0,9102	− 22° 2′	164—166°
Allylthujon	108—110° (15 mm)	0,9254	− 23° 30′	130—131° bzw. 150—151°

Zur Konstitution dieser alkylierten Thujone ist zu bemerken, daß Natrium a priori sowohl Wasserstoff der Methylengruppe, als auch tertiäres H ersetzen kann. Wenn man das Drehungsvermögen der Alkylthujone betrachtet, möchte man beinahe annehmen, daß es der tertiäre Wasserstoff ist, der ersetzt wird. Weitere Versuche müssen darüber entscheiden.

Tanacetonhydratglukuronsäure $C_{10}H_{26}O_8$. Hildebrandt (Arch. für exp. Path. und Pharmak. **45**, 110; C. **1901**, I, 53) erhält das Kaliumsalz bei der Verfütterung von Tanaceton; letzteres schmilzt bei 240°, ist rechtsdrehend, jedoch nicht so stark als das Tanaceton. — Fromm und Hildebrandt (Z. für Physiol. Chem. **33**, 579; C. **1901**, II, 1275) erhalten

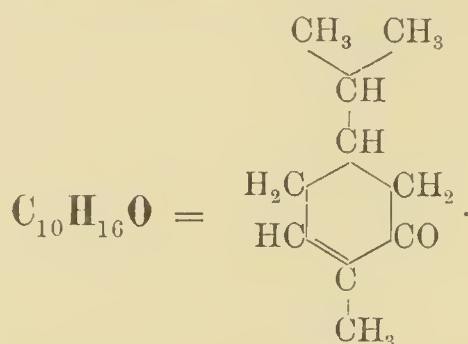
bei der Spaltung einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Sdp. 170—180°. — HILDEBRANDT (Z. für Physiol. Chem. **36**, 452; C. **1902**, II, 1426) bringt weitere Mitteilungen über die Tanacetonhydratglukuronsäure.

Isomerisationsprodukte des Thujons bzw. Tanacetons.

Das Tanaceton läßt sich in zwei isomere Ketone umwandeln, welche jedoch beide nicht mehr bicyklisch, sondern monocyklisch sind, in das Carvotanaceton und in das Isothujon, von denen das Carvotanaceton einen Sechsring, das Isothujon dagegen einen Fünfring aufweist.

Carvotanaceton (Δ^6-Menthenon-2)

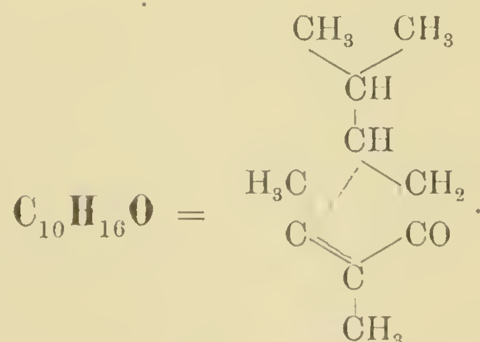
$C_{10}H_{16}O$ =



SEMMLER (B. **27**, 895) isomerisiert das Tanaceton, indem er es in der Bombe für sich auf höhere Temperatur erhitzt. WALLACH (A. **275**, 182) isolierte aus den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls ein Keton, welches er zuerst ev. als i-Carvon ansprechen zu müssen glaubte. Später (A. **279**, 384) ist W. der Ansicht, daß dieses Keton wahrscheinlich identisch mit dem von SEMMLER entdeckten Carvotanaceton sei (vgl. auch B. **28** [1895], 1955). Da das Carvotanaceton demnach in einem ätherischen Öl als Bestandteil vorzukommen scheint, so soll es für sich abgehandelt werden (vgl. weiter unten). Die Konstitution des Carvotanacetons wurde von SEMMLER (B. **33**, 2454) aufgeklärt. — HARRIES (B. **34**, 1924) beschäftigt sich ebenfalls mit der Invertierung des Tanacetons in Carvotanaceton und konstatiert, daß, wie auch schon SEMMLER und WALLACH betont hatten, neben dem Carvotanaceton noch andere ketonartige Körper usw. entstehen (ev. $C_9H_{14}O$).

Isothujon

$C_{10}H_{16}O$ =



v. BAEYER (B. **27** [1894], 1922 Anm.) erwähnt, daß das Tanaceton bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure eine analoge Umwandlung erfahre

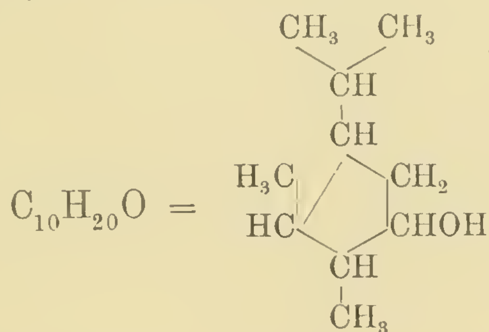
wie das Dihydrocaron in Carvenon, also isomerisiert werde, „indem dabei das sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali kirschrot färbende Eutanaceton entsteht".

WALLACH (A. **286** [1895], 101) kocht 25 g Tanaceton mit 75 ccm H_2SO_4 8—10 Stunden lang am Rückflußkühler; Sdp. 230—231°, d_{20} = 0,9285, n_D = 1,48227, M.R. = 46,69, während ein Keton $C_{10}H_{16}O$ ⌈ = 45,82 verlangt. Das Isothujon wird aus den Thujonen des Rainfarn-, Salbei- und Wermutöls erhalten. Vgl. auch über Darstellung des Isothujons WALLACH (A. **323**, 334): Sdp. 231—232°, d_{20} = 0,927, n_D = 1,48217. HALLER gibt ferner (C. r. **140**, 1628) an, daß sich Thujon vorteilhaft durch konz. H_2SO_4 in der Kälte umlagern lasse. — WALLACH (B. **28**, 1958) regeneriert das Isothujon aus den Semicarbazonen und erhält ein Isothujon von ganz konstantem Sdp. 231—232°, d_{20} = 0,927, $n_{D_{20}}$ = 1,48217, M.R. = 46,76, ber. für ein Keton $C_{10}H_{16}O$ ⌈ = 45,82.

Chem. Eig. des Isothujons. Durch Reduktion mit Na und Alkohol (W., A. **286**, 104) geht das Isothujon in

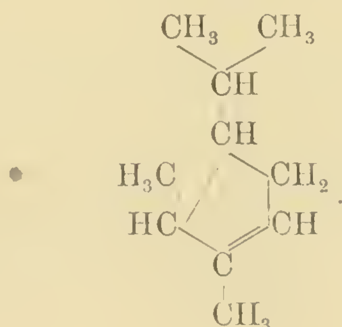
Thujamenthol

$C_{10}H_{20}O$ =



über; besitzt terpineolartigen Geruch, Sdp. 211—212°, d_{20} = 0,9015, n_D = 1,46306, M.R. = 47,67, während sich für einen Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ = 47,55 berechnet. Über die Reduktion des Isothujons vgl. auch W. (A. **323**, 351): die Reduktion in äther. Lösung lieferte scheinbar Pinakon enthaltende Produkte. W. (B. **28**, 1958) findet für Thujamenthol: Sdp. 211—213°, d_{22} = 0,895, n_D = 1,46345.

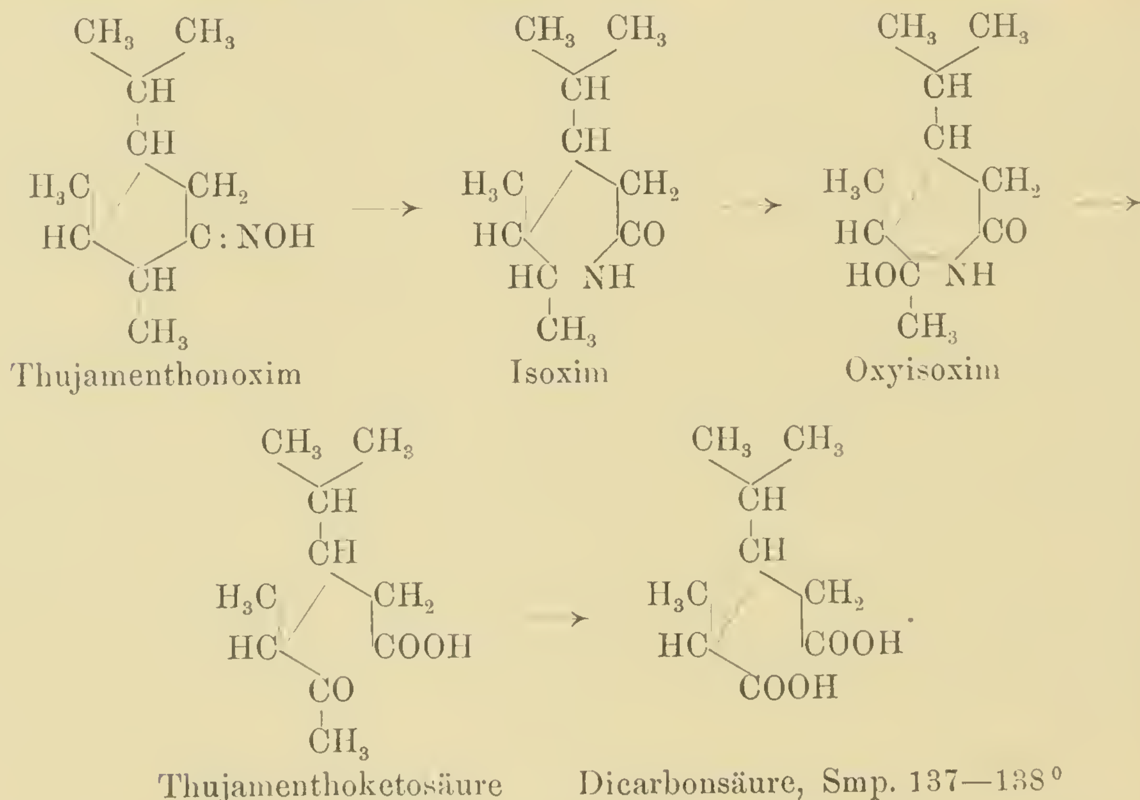
TSCHUGAEFF (B. **37**, 1485) stellt den Methylester der Thujamenthylxanthogensäure $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ dar als nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit; bei vorsichtiger Destillation tritt Zersetzung ein unter Bildung des Thujamenthens $C_{10}H_{18}$, $Sdp._{750}$ = 157—159°, $d_{20/4}$ = 0.8046, $n_{D_{20}}$ = 1,44591, M.R. = 45,74 ($C_{10}H_{18}$ ⌈ = 45,63). Der Kohlenwasserstoff ist optisch inaktiv und liefert ein kristallisiertes Nitrosochlorid; vielleicht kommt ihm folgende Konstitution zu:



Durch Oxydation des Thujamenthols mit Chromsäure in Eisessiglösung gewinnt W. (A. **286**, 104) das

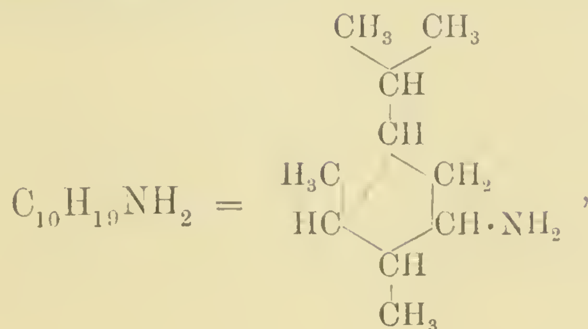
Thujamenthon $C_{10}H_{18}O$, das Keton, das zu dem eben erwähnten Alkohol gehört; Sdp. 208—211°, $d_{20} = 0{,}897$, $n_D = 1{,}4541$, besitzt menthonartigen Geruch. W. (B. **28**, 1958) findet für Thujamenthon, aus dem Semicarbazon regeneriert: Sdp. 208—209°, $d_{20} = 0{,}891$, $n_D = 1{,}44708$, inaktiv: vgl. auch W. (A. **323**, 352). — Das Oxim des Thujamenthons $C_{10}H_{18}NOH$ schmilzt bei 95—96°, das Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$ bei 179°, während aus den Mutterlaugen des letzteren Anteile gewonnen wurden, die nicht über 176° schmolzen. Die Benzoylverbindung des Thujamenthonoxims $C_{10}H_{18}:NO\cdot COC_6H_5$ (W., A. **336**, 276) schmilzt bei 135—136°. — Das Thujamenthonoxim vom Smp. 95° läßt sich (W., B. **28**, 1959) mit Chlorphosphor oder (W., A. **324**, 355) mit konz. H_2SO_4 invertieren in

Thujamenthonisoxim $C_{10}H_{19}ON$ (Formel siehe unten): Smp. 116 bis 117°, $Sdp._{11} = 160—170°$. Das Isoxim läßt sich im Gegensatz zu anderen Isoximen durch Erhitzen mit Säuren in eine Amidosäure nicht aufspalten, dagegen liefert es bei Einwirkung von P_2O_5 ein Nitril. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ (A. **336**, 277) erhielt W. einen Körper $C_{10}H_{19}O_2N$ vom Smp. 173—174°; außerdem entstand dabei Isopropyllävulinsäure vom Smp. 73—74°. Durch Kochen der Verbindung $C_{10}H_{19}O_2N$ vom Smp. 173—174° mit 20%iger Salzsäure am Rückflußkühler wurde Thujamenthoketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ erhalten. Wir haben ev. folgende Umsetzungen:



Über das Thujamenthonoxim vgl. auch W. (A. **323**, 353), wo angegeben wird, daß nur 50% an reinem, festem Oxim vom Smp. 95° erhalten werden; die flüssigen Anteile stellen wahrscheinlich eine physikalisch isomere Modifikation dar. Durch Reduktion des Thujamenthonoxims mit Na und Alkohol erhält W. das

Thujamenthylamin

$C_{10}H_{19}NH_2$ = 

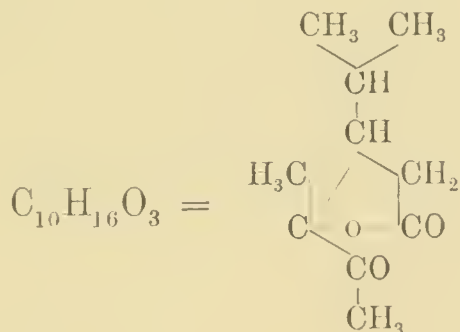
Sdp. 198—200°, $d = 0{,}8005$, $n_D = 1{,}4531$; die Acetylverbindung schmilzt bei 128—129°, die Benzoylverbindung bei 106—107°, der Harnstoff $C_{10}H_{19}NH \cdot CO \cdot NH_2$ bei 205—206°, der Phenylsulfoharnstoff $C_{10}H_{19}NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bei 112°. Der Phenylharnstoff $C_{10}H_{19}NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ erstarrt zu einer harten Masse.

Das Semicarbazon des Thujamenthons $C_{11}H_{21}ON_3$ (W., A. **286**. 105; C. **1896**, I, 855) schmilzt bei 176°.

Die Oxydation des Thujamenthons wurde von W. (B. **30**, 427; A. **323**, 357) mit Chromsäure ausgeführt; es wurden zwei Oxydationsprodukte gewonnen, die

Thujamenthoketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Konst. s. oben), Sdp.$_{11}$ zwischen 150 und 170°, sie liefert ein Semicarbazon vom Smp. 174—175°. Mit alkalischer Bromlösung entsteht aus ihr eine Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$ (Konst. s. oben), Sdp.$_{14}$ = 160—180°, Smp. 137—138°. — Bei der Oxydation des Thujamenthons mit Chromsäure entsteht als zweites Oxydationsprodukt das

Ketolakton

$C_{10}H_{16}O_3$ = 

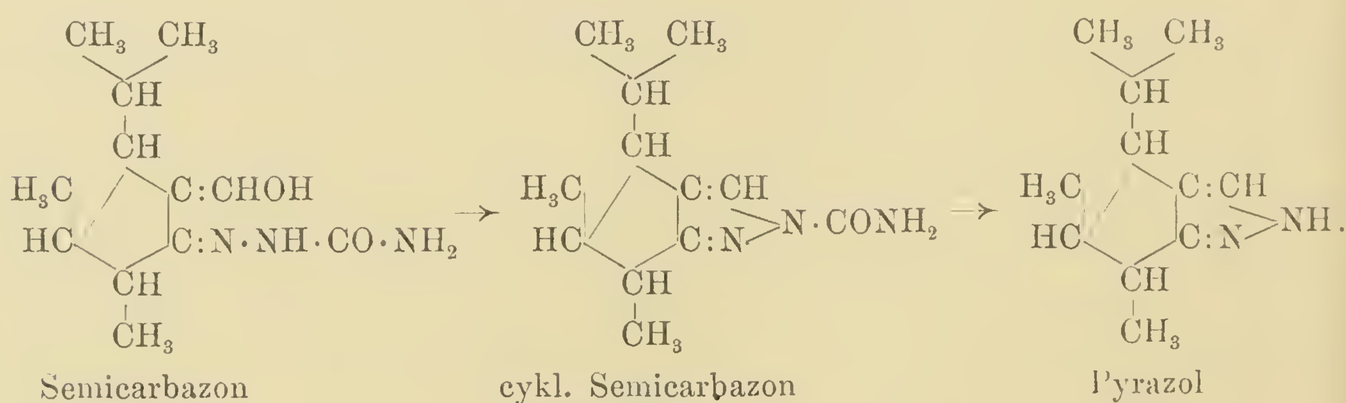
(W., B. **30**, 427; A. **323**, 359), Sdp.$_{10}$ = 130—132°, Smp. 42°; sein Oxim $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$ schmilzt bei 158—159°; sein Semicarbazon bei 179 bis 180°, das Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}O_2N_2$ bei 144—146°. Durch Oxydation des Ketolaktons mit Kaliumpermanganat gelangt man zur Isopropyllävulinsäure vom Smp. 74°.

Oxydiert man nach W. (A. **323**, 359) das Thujamenthon mit der doppelten Menge Chromsäure, so erhält man außerdem eine Ketosäure vom Sdp.$_{13}$ = 175—180°; durch Behandlung mit alkalischer Bromlösung entsteht eine Säure $C_9H_{16}O_4$ vom Smp. 77—78°.

Auch das freie Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ läßt sich bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine Säure $C_9H_{14}O_4$ vom Smp. 94° überführen.

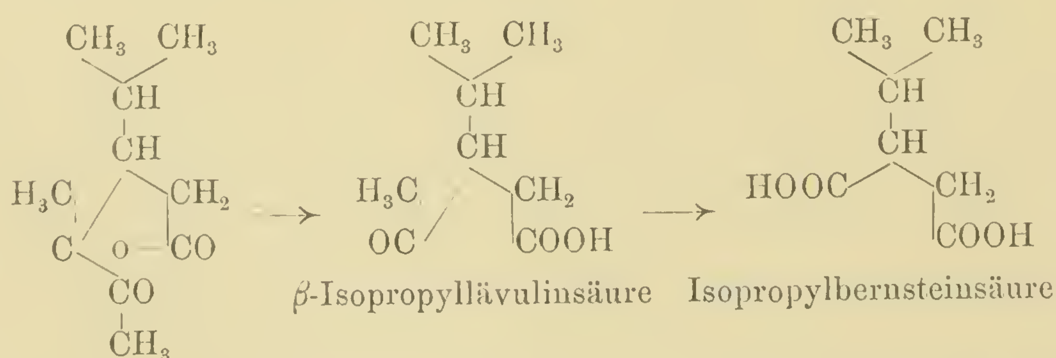
$Sdp._{13} = 205^0$; durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Isopropyllävulinsäure vom Smp. 73—74° (vgl. auch das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ aus dem Isothujon).

Das Benzyliden-thujamenthon $C_{10}H_{16}O:CH \cdot C_6H_5$ stellt Wallach (A. **323**, 356) dar: $Sdp._{11} = 180—182^0$. — Das Oxymethylen-thujamenthon $C_{10}H_{16}O:CHOH$ (A. **329**, 127) siedet unter 11 mm Druck bei 109—115°; das Semicarbazon dieser Verbindung $C_{12}H_{21}O_2N_3$ schmilzt sehr unscharf zwischen 125 und 145°; es liefert das cyklische Semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_3$ mit doppeltem Schmelzpunkt 121—122° und 159 bis 161°; das Pyrazol $C_{11}H_{18}N_2$ hieraus ist flüssig und gibt ein Platindoppelsalz $(C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Wir haben folgende Umsetzungen:



Semicarbazon — cykl. Semicarbazon — Pyrazol

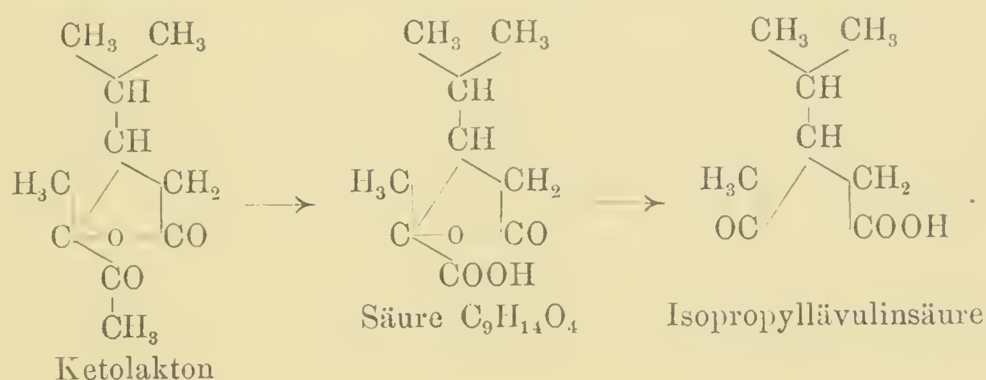
Oxydation des Isothujons mit $KMnO_4$. W. (B. **30**, 426) gibt an, bei dieser Oxydation Isothujaketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ (vgl. jedoch Semmler weiter unten) vom $Sdp._{12} = 142—143^0$, unter gewöhnlichem Druck bei 271—273°, erhalten zu haben und spricht sie als gesättigte Säure an: das Semicarbazon dieser Isothujaketosäure schmelze bei 193°, das Oxim bei 153° (vgl. diese Verbindungen unten). Bei der Behandlung mit alkalischer Bromlösung entsteht aus der Ketosäure Isopropylbernsteinsäure vom Smp. 115—116°. — Semmler (B. **33**, 275) kommt auf diese Oxydation zurück und zeigt, daß der Körper $C_{10}H_{16}O_3$ keine Säure ist, sondern ein Ketolakton: Sdp. 273°, Smp. 43°; Oxim $C_{10}H_{16}O_2NOH$ hat Smp. 155°; S. beweist daß ihm die Konstitution:



β-Isopropyllävulinsäure — Isopropylbernsteinsäure

zukommt. Durch Oxydation dieser Verbindung erhält S. eine Ketosäure $C_8H_{14}O_3$, die β-Isopropyllävulinsäure, $d_{20} = 1{,}05$, $n_D = 1{,}4569$; mit alkalischer Bromlösung geht die Isopropyllävulinsäure in Isopropylbernsteinsäure über.

Das freie Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ ist gegen Permanganat verhältnismäßig sehr beständig, allmählich tritt jedoch Oxydation ein; es wurde eine Säure $C_9H_{14}O_4$ erhalten, Sdp.$_{12}$ = 205—206°, Smp. 52,5—53°. Dieselbe Säure erhält man auch bequemer durch Oxydation mit Salpetersäure: noch leichter gewinnt man sie durch Oxydation des Ketolaktons mit alkal. Bromlösung. Die Säure kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Durch weitere Oxydation dieser Säure $C_9H_{14}O_4$ mittels Chromsäure wurde Isopropyllävulinsäure gewonnen, so daß wir folgende Übergänge haben:



Diese Reaktionen stehen sämtlich mit der von SEMMLER bewiesenen Natur der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ als Ketolakton in Einklang. Durch Oxydation des Thujamenthons entsteht ebenfalls ein Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$; eine Zusammenstellung der Eigenschaften dieser beiden Ketolaktone finden wir bei W. (A. **323**, 364). S. hatte diese beiden Ketolaktone für chemisch vollkommen gleich angesprochen, da die beiden Ketolaktone bei der Oxydation schließlich β-Isopropyllävulinsäure lieferten. Auch W. kommt zu dem Schluß, daß chemische Identität vorliegt, daß die Verbindungen aber ev. physikalisch isomer sind. W. nimmt an, daß die niedriger schmelzende Säure die cis-, die höher schmelzende die trans-Modifikation sei (vgl. über analoge Verhältnisse B. **30**, 1958; **35**, 1935).

Aus allen diesen Mitteilungen geht hervor, daß bei der Oxydation sowohl des Isothujons, als auch des Thujamenthons ein Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ entsteht; an der chemischen Identität dieser Verbindungen ist nicht zu zweifeln, da aus ihnen dieselben Abbauprodukte $C_9H_{14}O_4$ entstehen, die sich nur durch physikalische Isomerie unterscheiden, da diese dieselbe β-Isopropyllävulinsäure liefern. Die physikalische Isomerie sowohl zwischen beiden Ketolaktonen, als auch zwischen beiden Laktonsäuren $C_9H_{14}O_4$ ist ohne weiteres vorauszusehen und zu erklären.

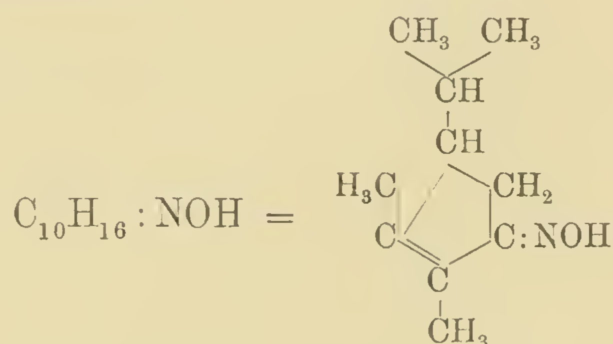
Mit diesen Umsetzungen war die Konstitution des Isothujons vollkommen aufgeklärt und seine Beziehungen zum Tanaceton klargelegt.

WALLACH (A. **323**, 335) kommt auf die Oxydation des Isothujons mittels $KMnO_4$ zurück und erhält ebenfalls das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$, Smp. 43—44°; sein Semicarbazon $C_{10}H_{16}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 188—189°, sein Oxim $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$ bei 155—156°, sein Phenylhydrazon bei 145—146°. Ferner erhielt WALLACH zwei Säuren aus dem Isothujon, 1. eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$, Sdp.$_{11}$ = 158°, ihr Semicarbazon $C_9H_{16}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 154—156°, die Oxim-

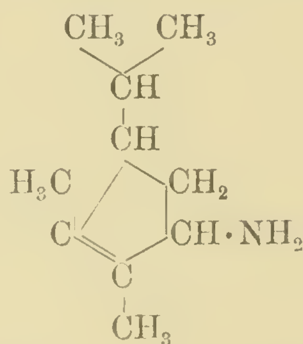
säure $C_9H_{16}O_2:NOH$ bei 77°. Mit alkalischer Bromlösung entsteht aus der Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ Isopropylbernsteinsäure (vom Smp. 106—108°), 2. eine Ketosäure $C_8H_{14}O_3$, β-Isopropyllävulinsäure; ihr Semicarbazon $C_8H_{14}O_2:N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$ schmilzt bei 188—189°, die Oximsäure $C_8H_{14}O_2:NOH$ bei 119—120°, die Phenylhydrazonsäure $C_8H_{14}O_2:N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$ bei 100—101°. Auch W. erhielt mit alkalischer Bromlösung aus der β-Isopropyllävulinsäure die Isopropylbernsteinsäure. Die aus dem Semicarbazon regenerierte Isopropyllävulinsäure schmilzt bei 73—74° und siedet unter 10 mm Druck bei 145°.

Derivate des Isothujons mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw.

Isothujonoxim



Das Isothujonoxim wurde zuerst von W. (A. **286**, 95) durch Invertierung des β-Thujonoxims vom Smp. 54° erhalten (vgl. Nachr. Königl. Ges. Gött. **1893**, 752); Smp. 119—120°; es ist inaktiv und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. W. (a. a. O., S. 103) konstatiert alsdann, daß das Oxim des Isothujons identisch sei mit dem durch Invertierung aus dem Tanacetonoxim erhaltenen (vgl. auch B. **28**, 1958). Die Oximierung des Isothujons verläuft ganz glatt (A. **336**, 274), Smp. des Oxims 120°. Die Benzoylverbindung $C_{10}H_{16}:NO{\cdot}COC_6H_5$ schmilzt bei 139—140°, auch entsteht ein Hydrochlorid $C_{10}H_{16}:NOH{\cdot}HCl$. — Durch Reduktion mittels Na und Alkohol erhält man aus dem Isothujonoxim (A. **286**, 97) nach WALLACH die Base Isothujonamin $C_{10}H_{17}{\cdot}NH_2$, der W. (A. **336**, 275) die Formel



gibt; Sdp. 200—201°, $d_{20} = 0{,}865$, $n_D = 1{,}468$. Ihr Nitrat schmilzt bei 163°, ihr Hydrochlorid $C_{10}H_{19}N{\cdot}HCl$ bei 180—181°, der Harnstoff $CO{<}^{NH_2}_{NHC_{10}H_{17}}$ bei 158—159°, der Phenylharnstoff $CO{<}^{NH{\cdot}C_6H_5}_{NHC_{10}H_{17}}$ bei 178°, der Phenylsulfoharnstoff bei 152—153°. — Durch trockene

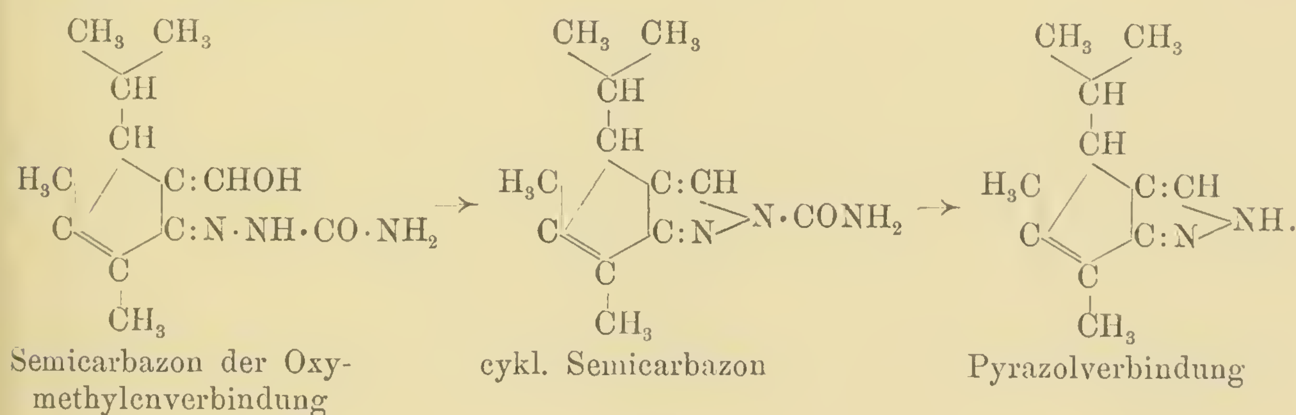
Destillation des Isothujonaminchlorhydrats erhält W. (A. **286**, 99) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$: Sdp. 170—172°, $d_{22} = 0{,}836$, $n_D = 1{,}47145$.

Isothujonsemicarbazon $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (W., B. **28**, 1958) existiert in zwei Modifikationen: das α-Semicarbazon schmilzt bei 208 bis 209°, während das β-Semicarbazon den Smp. 184—185° zeigt; beide Semicarbazone liefern aber bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure dasselbe Isothujon zurück, das gleiche physikalische Eig. zeigt und ein Oxim vom Smp. 119° gibt.

Verbindungen des Isothujons mit organischen Molekülen.

Benzylidenisothujon $C_{10}H_{14}O:CH\cdot C_6H_5$ (W., A. **323**. 349), Smp. 83°, $Sdp._{12}$ = 210—212°.

Oxymethylenisothujon $C_{10}H_{14}O:CHOH$ (W., A. **329**, 126), $Sdp._{18}$ = 128—132°; das normale Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3$ schmilzt bei 204 bis 205°, während das cyklische Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3$ bei 193 bis 194° schmilzt; das Pyrazol $C_{11}H_{16}N_2$ schmilzt bei 89—90°, das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ bei 220—222°. Wir haben folgende Umsetzungen:



Semicarbazon der Oxymethylenverbindung — cykl. Semicarbazon — Pyrazolverbindung

Isothujolessigsäure $C_{10}H_{16}OH\cdot CH_2\cdot COOH$ (A. **314**, 167), Smp. 168—170°.

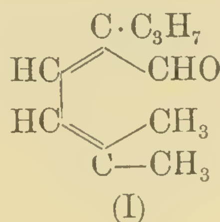
Thujylsenföl $C_{10}H_{17}NCS$ siehe v. Braun und Rumpf, B. **35**, 832.

Über Thujon- und Isothujonoxalester siehe Kötz (A. **348**, 115; C. **1906**, II, 783).

Identifizierung des Thujons bzw. Tanacetons. Nach wiederholter fraktionierter Destillation untersucht man die von 195—205° übergehenden Anteile; das niedrige Volumgewicht 0,916 und der niedrige Brechungsexponent sind charakteristisch für das Tanaceton, jedoch können diese physikalischen Daten leicht durch andere ähnlich siedende bicyklische Ketone, wie Kampfer und Fenchon verdeckt werden. Für das β-Thujon = Tanaceton ist alsdann das feste Oxim vom Smp. 54—55° charakteristisch; das Thujontribromid vom Smp. 121—122° eignet sich sehr gut zur Identifizierung des Thujons an und für sich. Ganz besonders aber ist die mit der größten Leichtigkeit durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu erhaltende α-Tanacetonketocarbonsäure vom Smp. 74,5 bzw. 75—76° von Wichtigkeit. Um zu entscheiden, ob α- oder β-Thujon vorliegt, bestimmt man die Polari-

sation: β-Thujon dreht stark rechts, während α-Thujon linksdrehend ist (vgl. oben), jedoch wird die optische Aktivität durch Beimengungen bzw. durch die Anwesenheit beider Thujone verändert. Am sichersten stellt man nach SEMMLER das Oxim dar; das Oxim des β-Thujons ist fest, schmilzt bei 54—55° und dreht rechts, während das Oxim des α-Thujons flüssig bleibt und links dreht. Oder man stellt nach WALLACH die Semicarbazone dar; das Semicarbazon des α-Thujons schmilzt bei 186—188°, $[\alpha]_D = +59{,}5°$ (Methylalkohol), das Semicarbazon des β-Thujons schmilzt bei 174—175° (hexagonal), Smp. 170—172° (rhombisch), $[\alpha]_D = +215{,}76$ bis 221,47°.

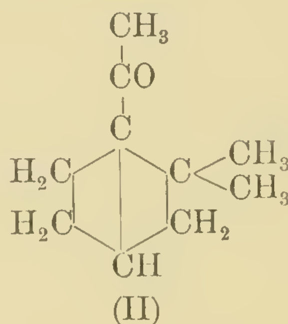
Konstitution des Thujons bzw. Tanacetons. Die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ des Tanacetons wurde bereits von BRUYLANTS, da er das Keton aus der Bisulfitverbindung regenerierte, außer allem Zweifel festgestellt. Die Natur des Sauerstoffatoms wurde zunächst von BRUYLANTS als die eines Aldehydsauerstoffatoms angesehen. BRUYLANTS glaubte daher für das Tanaceton, das er „Tanacetylhydrür" nannte, folgende Formel in Betracht ziehen zu müssen:



(I)

Jedoch wiesen WALLACH und SEMMLER gleichzeitig nach, daß das Tanaceton ein Keton ist. Letzterer zeigte, daß das Tanaceton gesättigter Natur ist, daß es demnach zu den bicyklischen Ketonen gehört.

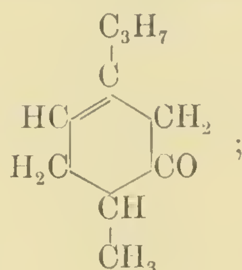
Da das Tanaceton mit Hypobromit reagiert unter Bromoformabspaltung, wobei, wenn auch nur in geringen Mengen, eine Säure $C_9H_{14}O_2$ gebildet wird, so wurde das Tanaceton von S. als Methylketon von folgender Struktur:



(II)

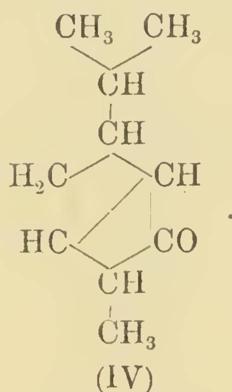
angesprochen. WALLACH (A. **272**, 120) sah das Tanaceton als ungesättigtes Keton an und löste seine Zusammensetzung in folgende Konfiguration auf $C_7H_{12}\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (III), wobei der Rest C_7H_{12} ungesättigt sein sollte. SEMMLER jedoch zeigte, daß durch Aboxydation des Tanacetons eine gesättigte Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ entsteht, die unter Ringsprengung in eine ungesättigte Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ übergeht; S. wies ferner nach, daß diese Säuren Methylketosäuren sind, indem er sie in eine gesättigte bzw. ungesättigte Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ überführte.

Wallach (A. **279**, 384) ist der Meinung, daß das Tanaceton leicht in ein Keton $C_{10}H_{16}O$ von folgender Struktur übergehen könne:



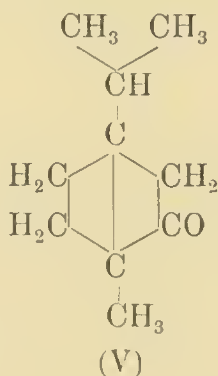
durch eine derartige Formel wird die für die Ketosäure früher angenommene Struktur zu erklären versucht. Zweifellos müßte jedoch ein derartiges Keton eher an der doppelten Bindung angegriffen werden als an der Ketogruppe.

Ferner konnte S. (B. **27**, 895) das Tanaceton in Carvotanaceton überführen, das seinerseits durch Reduktion in Tetrahydrocarveol von bekannter Konstitution übergeht. Hieraus folgerte Semmler, daß die Ketogruppe zweifellos da stehen müsse, wo sie sich im Tetrahydrocarvon befindet, so daß das Tanaceton ein Tetrahydrocarvon wäre, das eine Brückenbindung enthielt, so daß er ihm folgende Konstitution gab:



(IV)

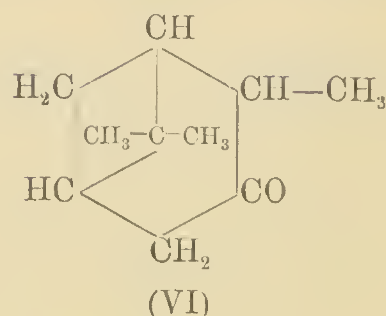
Wallach (A. **286** [1895], 117) glaubte, daß die Formel



(V)

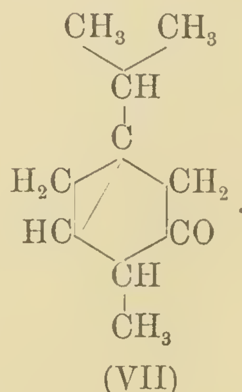
den Verhältnissen besser entspräche, da das Tanaceton eine Oxymethylenverbindung liefert; diese Formel erklärt jedoch nicht die glatte Bildung der α-Tanacetonketosäure, die zweifellos eine Methylketosäure ist.

Wagner (B. **29** [1896], 885) nahm an, daß das Tanaceton eine analoge Konstitution habe, wie der Kampfer und das Pinen, d. h. daß die Isopropylgruppe an der Ringbildung beteiligt sei, und gab dem Tanaceton folgende Formel:



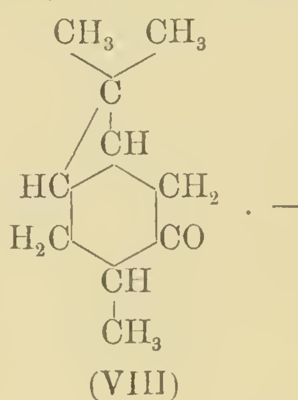
(VI)

Semmler (B. **33** [1900], 275) klärte die Konstitution des Isothujons auf und folgerte zum Teil aus der Konstitution des letzteren die Konstitution des Tanacetons:



(VII)

Kondakow (Chem. Ztg. **26**, 720; C. **1902**, II, 641) führte verschiedene Tanacetonderivate, so die bicyklischen Tanacetene, sowie auch das Sabinen in Limonendibromhydrat über und glaubte aus diesem Grunde ebenfalls wie Wagner, daß die Isopropylgruppe im Tanaceton an der Ringbildung beteiligt sei, nahm aber anderseits einen Dreiring an und schlug folgende Formel vor:



(VIII)

Jedoch ist nicht bewiesen, daß wir es in diesem Dibromhydrat wirklich mit einem Limonenderivat zu tun haben.

Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Thujone müssen wir folgende Forderungen an die richtige Formel stellen:

1. Die Tanacetone sind chemisch identisch, aber physikalisch isomer, so daß wir nur von einem einzigen Molekül „Thujon" im chemischen Sinne sprechen können.

2. Dieses Thujon ist ein bicyklisches Keton, und zwar muß die Ketogruppe im Ringe stehen.

3. Die Ketogruppe muß sich im Ringe einerseits neben einem $\diagdown$CH $-$ CH_3 (CH, darunter CH_3), anderseits neben einer CH_2-Gruppe befinden.

4. Die α-Tanacetondicarbonsäure muß eine substituierte Bernstein- oder Glutarsäure sein, da sie außerordentlich leicht ein Anhydrid liefert. Der Punkt 1 wird gefordert, weil sämtliche Thujone dieselbe α-Methylketosäure liefern; Punkt 2 ist in erster Linie aus der Molekularrefraktion zu folgern, die zwar ein höheres Inkrement ergibt, wie SEMMLER von Hause aus für die Tanacetonabkömmlinge feststellte und wie es TSCHUGAEFF (B. **33**, 3122) bestätigte:

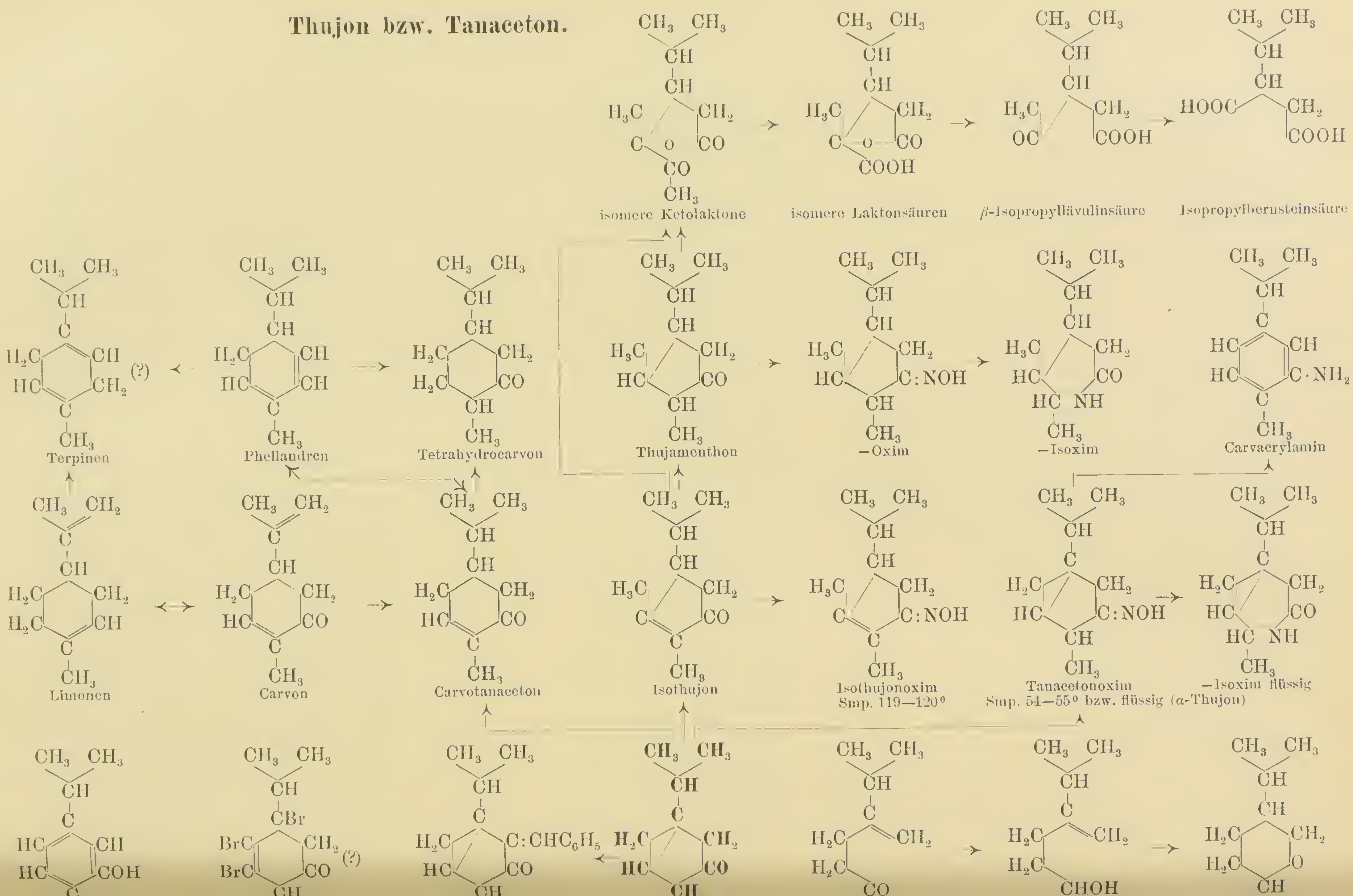
Substanz	$d_{20/4}$	n_D	M.R. gef.	M.R. ber.	Δ
Thujon	0,9166	1,45252	44,78	44,11	+ 0,68
Thujylalkohol	0,9210	1,46350	46,10	45,45	+ 0,65
Thujylmethyläther	0,8771	1,44541	50,94	50,21	+ 0,73
Thujen	0,8275	1,45042	44,21	43,54	+ 0,67
Thujylamin . . . . (WALLACH, A. **272**, 111; **286**, 107)	0,8735	1,4608	48,04		+ 0,61
				47,43	
Thujylamin . . . . (SEMMLER, B. **25**, 3343)	0,8743	1,462	48,11		+ 0,67
					im Mittel 0,67

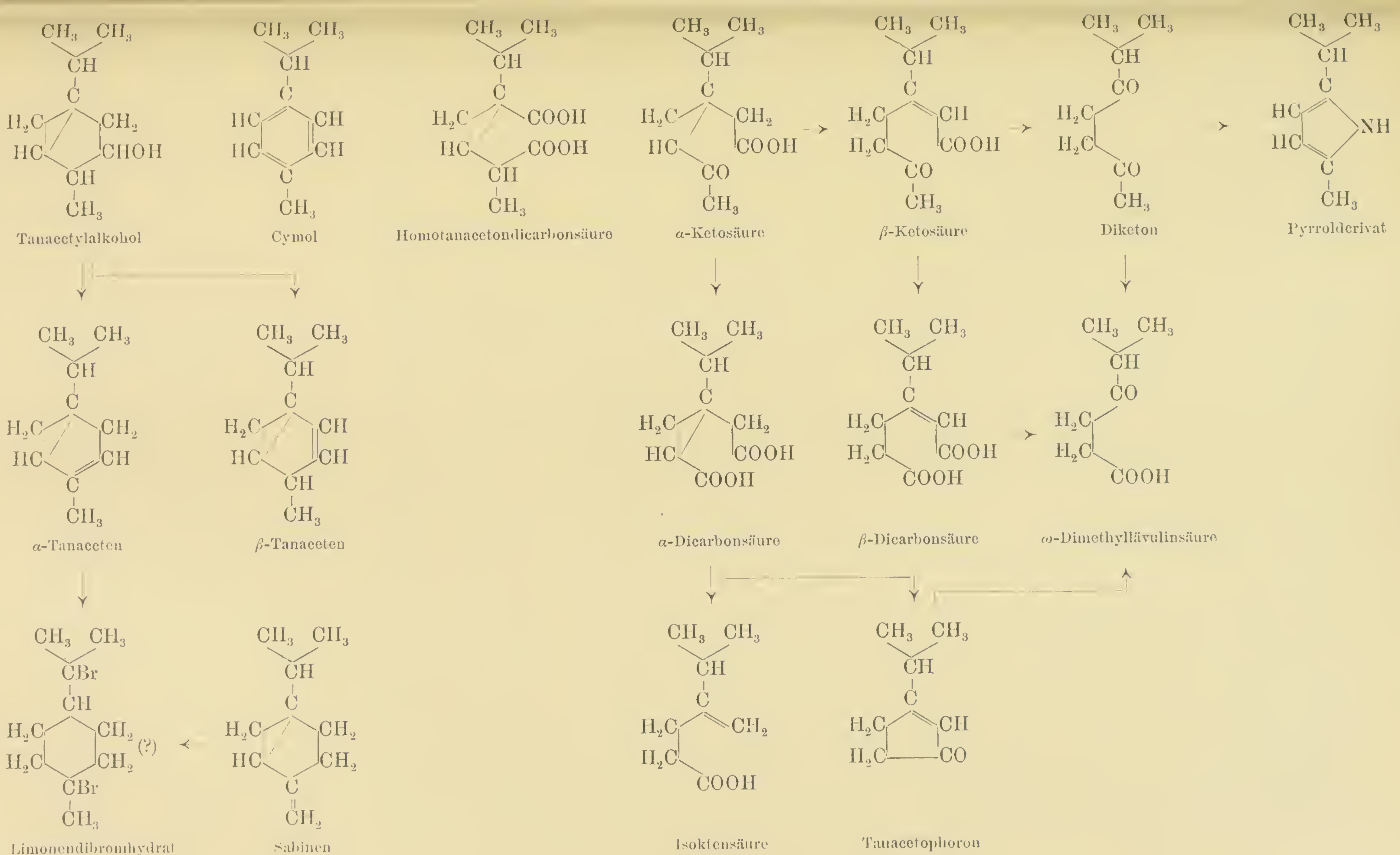
hiernach ergibt sich eine Differenz der berechneten und beobachteten Molekularrefraktion zu Gunsten der letzteren im Durchschnitt von 0,67. Anderseits ist die gesättigte Natur des Thujons zu folgern aus der Natur der α-Methylketosäure. Man könnte nun annehmen, daß im Thujon eine Enolform vorläge (BRÜHL, B. **32**, 1222), jedoch würden mit einer solchen Enolform der Siedepunkt im Widerspruch stehen und sämtliche glatten Ketonreaktionen des Thujons, wie Oxim-, Semicarbazonbildung usw. nicht zu erklären sein. Die Ketogruppe muß neben einer $\begin{array}{l}\diagdown\\ CH\\ |\\ CH_3\end{array}$-Gruppe stehen, weil das Thujon quantitativ in eine Methylketosäure übergeht, ferner neben einer Methylengruppe, weil das Thujon nach WALLACH eine Oxymethylenverbindung und nach SEMMLER eine Benzylidenverbindung gibt.

Fragen wir zunächst, welche von obigen erwähnten acht Formeln diesen Anforderungen entspricht, so verstößt I gegen die Ketonatur, II gegen die Ringketonatur, III gegen Punkt 2, weil das Thujon gesättigt ist, IV gegen Punkt 3, weil neben der Ketogruppe eine Methylengruppe stehen muß, V gegen Punkt 3, weil in dieser Formel dem Carbonyl keine $\begin{array}{l}\diagdown\\ CH\\ |\\ CH_3\end{array}$-Gruppe benachbart steht. Es bleiben nur die Formeln VI, VII und VIII übrig. Die WAGNERsche Formel VI, ebenso KONDAKOWS Formel VIII verstoßen gegen Punkt 4, weil danach die α-Tanacetondicarbonsäure eine substituierte Adipinsäure sein müßte, womit jedoch die leichte Anhydridbildung im Widerspruch steht.

Es kommt aber hinzu, daß beide Formeln ein anderes Volumgewicht des Thujons erfordern würden; dieses ist gegenüber allen anderen bicykli-

Thujon bzw. Tanaceton.





[1] Kann auch γ-Oxyd sein.

schen Ketonen außerordentlich niedrig, es müßte bedeutend höher sein (ca. 0,96 gegen 0,916); die KONDAKOWsche Formel würde das Thujon in die Nähe des Carons rücken, das ebenfalls ein sehr hohes Volumgewicht hat. Außerdem würden beide Formeln nicht die Invertierung des Thujons in Isothujon erklären, dessen Konstitution festgelegt ist; es müßten nämlich genau so wie aus dem Kampfer oder aus dem Dihydrocarvon durch Einwirkung von Säuren aus dem Thujon das Carvenon oder das Carvotanaceton entstehen, und zwar mag der Ring in der WAGNERschen oder KONDAKOWschen Formel aufgehen, wo er will.

Halten wir sämtliche physikalische Konstanten des Thujons und seine sämtlichen Reaktionen mit der von SEMMLER aufgestellten Formel VII zusammen, so widerspricht keine einzige dieser Auffassung von der Konstitution des Thujons. Auch der Übergang der α-Tanacetonketosäure in das Methylheptanonolid vom Smp. 63°, sowie der Übergang der Tanacetene und des Sabinens in Limonendibromhydrat lassen sich erklären, da beide Reaktionen in saurer Lösung vor sich gehen und die Bildung von γ-Laktonen bzw. jene des Limonendibromhydrats, da diese Verbindungen sehr stabile Formen darstellen und aus allen möglichen Konfigurationen erhalten werden. Weitere Versuche müssen aber erst entscheiden, ob überhaupt Limonendibromhydrat vorliegt. —

Die **Geschichte des Thujons** ist eine verhältnismäßig junge; isoliert wurde es von BRUYLANTS durch die Bisulfitverbindung im Jahre 1878, wenn auch schon LIEBIG und PERSOZ sich mit dem Rainfarnöl, ferner SCHWEIZER mit dem Thujaöl früher beschäftigten. Die Derivate des Thujons wurden jedoch erst in den letzten 15 Jahren studiert, wie aus den gebrachten Mitteilungen ohne weiteres ersichtlich ist. Auch das Vorkommen des Thujons, sowie die Erkennung der chemischen Identität in den einzelnen Ölen, ebenso die physikalische Isomerie wurde in diesem Zeitabschnitt eingehend festgestellt; ebenso verhält es sich mit der Konstitutionsaufklärung des Thujons, indem SEMMLER im Jahre 1900 zum Teil auf Grund des von ihm erbrachten Konstitutionsbeweises für Isothujon das Thujon als Bicyklo-hexanon VII auffaßte.

Das Thujon wird in der Technik in größerer Menge bisher nicht gebraucht; jedoch verdanken viele Öle zweifellos ihre Anwendung ihrem Gehalt an Thujon; ebenso dürfte es sich mit vielen ätherischen Ölen in ihrer Anwendung in der Praxis verhalten. So wird der Gebrauch des Absinth-, Wermutöls usw. der Anwesenheit des Tanacetons in diesen Ölen zuzuschreiben sein.

Siehe Tabelle „Thujon bzw. Tanaceton“ S. 616 und 617.

β) Hydriert monocyklische, einfach ungesättigte Ketone der Formel $C_nH_{2n-4}O$.

293. Keton $C_9H_{14}O$ aus Atlascedernöl.

Vorkommen und Isolierung. Selten trifft man in ätherischen Ölen Bestandteile, die als cyklische Ketone eine andere Bruttoformel als $C_{10}H_{16}O$

haben. Es ist nun möglich, daß das Keton, welches GRIMAL (C. r. **135** [1902], 582, 1057) gelegentlich der Untersuchung des ätherischen Öles der Atlasceder (*Cedrus atlantica*), die eine Varietät von *Cedrus Libani* darstellt, gewann, eine andere Formel aufweist. Bei der fraktionierten Destillation des Rohöls wurden in 800 g kleine Mengen von Aceton nachgewiesen und ca. 40 g eines zwischen 180—215° siedenden Anteils gewonnen, der ein Keton $C_9H_{14}O$ enthält.

Eig. des Ketons $C_9H_{14}O$. Es wurden aus dem Keton ein Semicarbazon vom Smp. 159—160° und ein Oxim gewonnen, das aber nicht in kristallisiertem Zustande abgeschieden werden konnte; letzteres lieferte jedoch ein Dibromid $C_9H_{14}Br_2:NOH$ vom Smp. 132—133°.

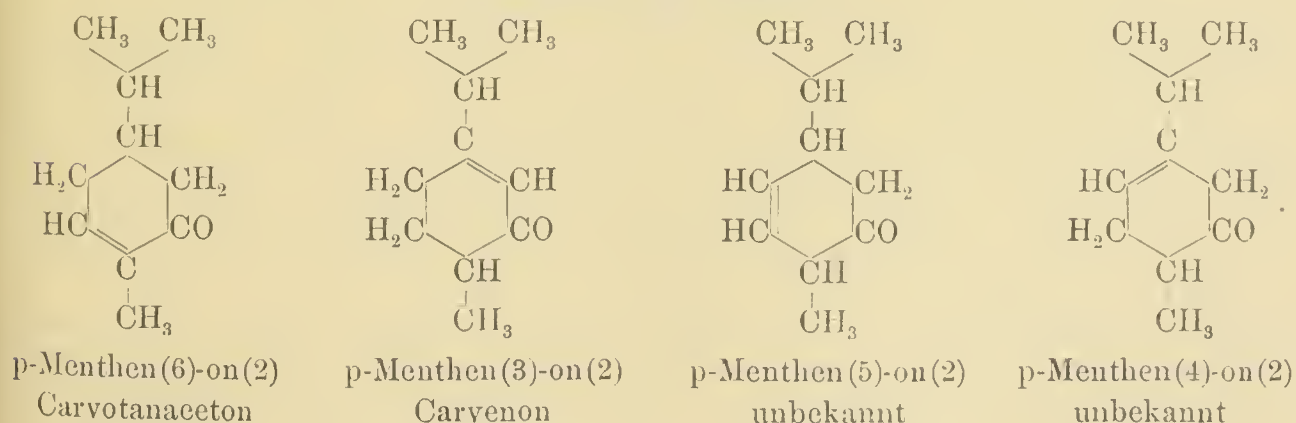
Über die **Konstitution dieses Ketons** läßt sich nach den bisherigen Angaben nichts sicheres sagen, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß auch ein aliphatisches Keton vorliegen kann, da z. B. beim Vorhandensein von zwei konjugierten doppelten Bindungen ebenfalls nur zwei Atome Brom glatt aufgenommen werden würden.

Die wichtigsten hierher gehörigen Ketone sind jedoch wiederum solche mit 10 Kohlenstoffatomen, sie haben also die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$. Diese Ketone leiten sich ebenfalls vom p-Methyl-isopropyl-hexahydrobenzol, dem p-Menthan, ab. Da diese Ketone $C_{10}H_{16}O$ nur monocyklisch sind, so müssen sie notwendigerweise eine doppelte Bindung enthalten; es sind theoretisch nur zwei Gruppen möglich, nämlich solche, welche in naher Beziehung zum Carvon stehen, also die Ketogruppe neben dem methylierten C enthalten, und solche, in denen die Ketogruppe neben dem isopropylierten C steht.

β_1) Hydriert monocyklische, einfach ungesättigte Ketone der Carvonreihe [p-Menthen-one(2)].

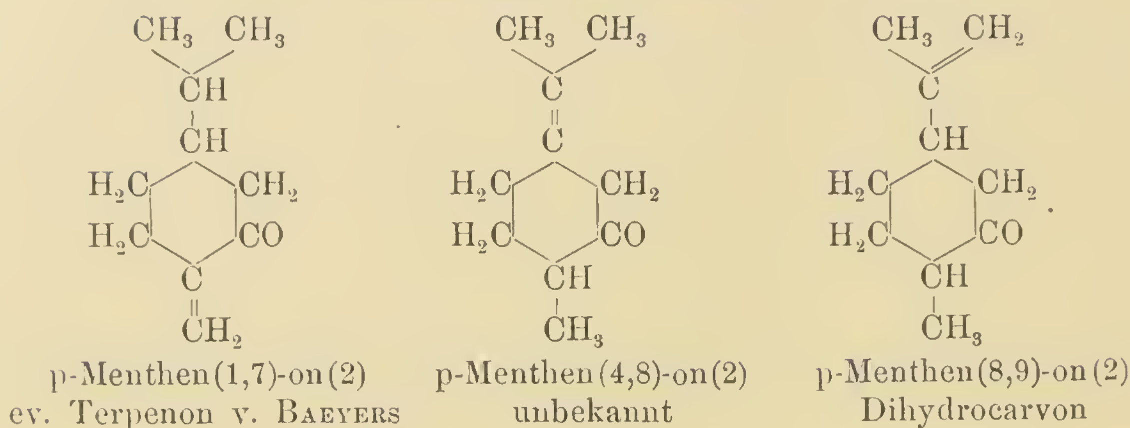
Die doppelte Bindung in diesen Ketonen kann entweder innerhalb des Ringes oder außerhalb desselben stehen; wir haben folgende Möglichkeiten:

innerhalb des Ringes:



p-Menthen(6)-on(2) Carvotanaceton | p-Menthen(3)-on(2) Carvenon | p-Menthen(5)-on(2) unbekannt | p-Menthen(4)-on(2) unbekannt

außerhalb des Ringes:

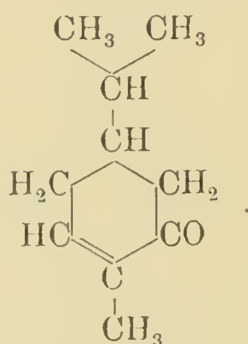


p-Menthen(1,7)-on(2) ev. Terpenon v. Baeyers — p-Menthen(4,8)-on(2) unbekannt — p-Menthen(8,9)-on(2) Dihydrocarvon

Von diesen sieben Ketonen sind mit Sicherheit nur drei bekannt, das Carvotanaceton, Carvenon und Dihydrocarvon. Als Bestandteile ätherischer Öle spielen alle drei keine große Rolle, da das Carvenon überhaupt noch nicht in einem solchen festgestellt ist und das Carvotanaceton und Dihydrocarvon sich nur äußerst selten und auch dann nur in ganz untergeordneter Menge in einem ätherischen Öl finden. Nichtsdestoweniger sind gerade diese Ketone für die Terpenchemie in vielfacher Hinsicht von der größten Bedeutung gewesen, so daß ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ausführlich abgehandelt werden sollen; im übrigen jedoch vergleiche man auch die Muttersubstanzen, wie das Thujon und Carvon, aus denen sie auf synthetischem Wege dargestellt wurden.

---

294. Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$ = p-Menthen(6)-on(2)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Carvotanaceton wurde zuerst von Semmler (B. **27**, 895) dargestellt, indem er Tanaceton im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur (280°) erhitzte. S. gewann aus dem Umwandlungsprodukt ein Oxim vom Smp. 92—93°, bestimmte seine physikalischen Konstanten und sprach es als ungesättigtes, monocyklisches Keton an, das in naher Beziehung zum Tetrahydrocarvon stehe.

Wallach (A. **275**, 182) hatte aus den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls, aus den um 220° siedenden Fraktionen, ein Oxim vom Smp. 93—94° erhalten, das beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure sich zerlegte unter Bildung „eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, genau wie Carvol riechenden, zwischen 220—230° siedenden Öles". Durch Behand-

lung mit Schwefelwasserstoff wurde daraus eine Schwefelwasserstoffverbindung erhalten, die aber von der des inaktiven Carvons, mit dem das Keton sonst die größte Ähnlichkeit hatte, verschieden war. Späterhin (A. **279**, 385) stellt W. die Formel $C_{10}H_{16}O$ für dieses Keton fest und läßt die Frage, ob es mit dem SEMMLERschen Carvotanaceton identisch sei, noch offen.

v. BAEYER (B. **27**, 1923) gibt den Smp. des Semicarbazons des Carvotanacetons zu 177—179° an; das Semicarbazon bildet rhombische Tafeln und schiefe Prismen.

WALLACH (B. **28**, 1959) stellt nach der Methode von SEMMLER Carvotanaceton dar und reinigt letzteres durch das bei 177—178° schmelzende Semicarbazon.

SEMMLER (B. **33**, 2454) klärt die Konstitution des Carvotanacetons auf.

HARRIES (B. **34** [1901], 1924) stellt in Übereinstimmung mit der von S. erwiesenen Konstitution aus dem Dihydrocarvon das i-Carvotanaceton dar. H. gewinnt daraus ferner ein Hydroxylaminanlagerungsprodukt usw. Daß neben dem Carvotanaceton noch andere Ketone entstehen, wurde bereits von SEMMLER (B. **33**, 2458) betont.

WALLACH (A. **336**, 37) führt das n-Phellandren in Carvotanaceton über.

HARRIES und JOHNSON (B. **38**, 1832) führen schließlich das Carvotanaceton in Phellandren über.

Über das **Vorkommen** des Carvotanacetons speziell im Thujaöl ist zu bemerken, daß die geringen Mengen, die ev. in ihm vorkommen, durch die verschiedenen Operationen infolge von Invertierung des Thujons entstanden sein können; anderseits ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch in der Pflanze bereits eine derartige Invertierung vor sich geht.

Zur **Isolierung** werden wir uns am besten des Semicarbazons bedienen, indem wir die zwischen 225—235° siedenden Anteile eines Öles in dieses überführen, sei es, daß wir ein natürliches oder künstliches Produkt vor uns haben.

Physik. Eig. des Carvotanacetons. SEMMLER (B. **27**, 895) gibt für das aus dem Oxim regenerierte Carvotanaceton an: Sdp. 228°, $n_D = 1{,}4835$, $d_{17} = 0{,}9373$.

WALLACH (B. **28**, 1959) für Carvotanaceton, aus dem Semicarbazon regeneriert: Sdp. 228—229°, $d_{21} = 0{,}932$, $n_D = 1{,}47926$, M.R. = 46,27, ber. für $C_{10}H_{16}O$ = 46,13. SEMMLER (B. **33**, 2457) für Carvotanaceton aus Tanaceton: Sdp. 228°, $d_{20} = 0{,}9382$.

BRÜHL (B. **32**, 1225), für das aus dem Oxim regenerierte Keton: $Sdp._{764} = 228—228{,}5°$, $d_{20/4} = 0{,}9351$, $n_D = 1{,}48056$, M.R. = 46,22.

HARRIES (B. **34**, 1924) für aktives, auf präparativem Wege aus dem Dihydrocarvon gewonnenes Carvotanaceton: Sdp. 227—228°, $Sdp._9 = 96$ bis 97°, $d_{19} = 0{,}9351$, $\alpha_D = + 49{,}5°$ (im 10 cm-Rohr).

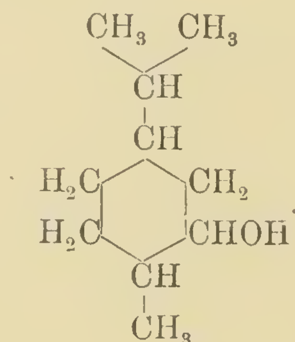
WALLACH (A. **336**, 37), für Carvotanaceton aus l-n-(α-)Phellandren des Eucalyptusöls: Sdp. 227—229°, $d_{19} = 0{,}9345$, $n_{D_{19}} = 1{,}4822$ (linksdrehend).

Physiol. Eig. des Carvotanacetons. Das Carvotanaceton erinnert im Geruch zweifellos an Carvon und nicht mehr an Tanaceton; auch seine

übrigen physiologischen Eigenschaften haben nichts mehr mit diesem bicyklischen Keton gemein.

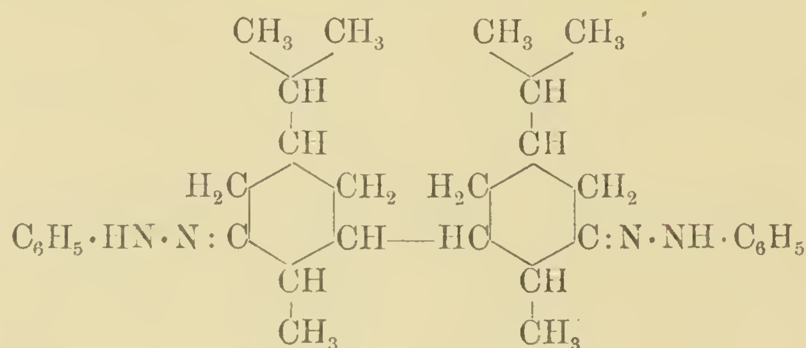
Chem. Eig. des Carvotanacetons. Durch vollständige Reduktion dürfte das Carvotanaceton in p-Menthan übergehen. Reduziert man das Carvotanaceton mit Na und Alkohol, so erhält man das

Tetrahydrocarvotanaceton $C_{10}H_{20}O$, das identisch ist mit dem p-Menthan-ol(2) (Tetrahydrocarveol)



Für diesen Alkohol beobachtete Semmler (B. **27**, 896): Sdp. 219—220°, $d_{17} = 0{,}9014$, $n_D = 1{,}4685$. — Wallach (B. **28**, 1959) bestätigt dieses Reduktionsergebnis Semmlers und erhält durch Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{20}O$ das Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$, das W. auch in das Oxim vom Smp. 104—105° überführte (vgl. Tetrahydrocarvon).

Harries und Stirm (B. **34**, 1933) erhalten durch Reduktion des aktiven Carvotanacetons mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge das d-Carvomenthon, das ein Oxim vom Smp. 97—99° liefert; dagegen entstehen bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam nur dimolekulare Produkte, die jedoch nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden konnten, aus denen aber Phenylhydrazin ein schwerlösl. Phenylhydrazon $C_{32}H_{46}N_4$ vom Smp. 260° abschied, dem wahrscheinlich die Konstitution



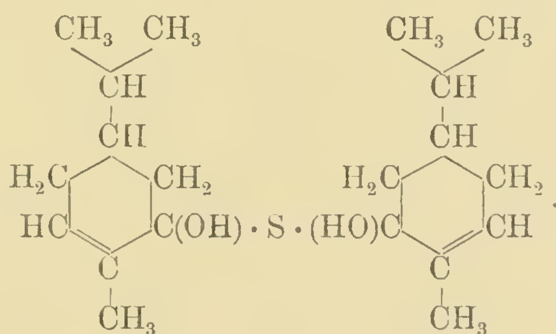
zukommt. — Für das Oxaminooxim des i-Carvotanacetons beobachteten H. und St. den Smp. 162°, jedoch enthielt diese Verbindung noch Beimengungen, die von anderen Ketonen herrühren.

Den freien Halogenen sowie auch Halogenwasserstoffsäuren gegenüber verhält sich das Carvotanaceton wie eine ungesättigte Verbindung. Das Verhalten gegen Bromwasserstoff studieren Harries und Stirm (B. **34**, 1934), indem sie Carvotanaceton mit Eisessig-Bromwasserstoff behandeln; es resultiert dabei erst nach längerer Einwirkung ein Produkt, das „anscheinend die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O \cdot HBr$ hat“.

Durch Behandlung dieses Additionsproduktes mit basischem Bleinitrat in siedender methylalkoholischer Lösung wird das Carvotanaceton regeneriert.

Verhalten des Carvotanacetons gegen wasseranlagernde und -abspaltende Mittel. Durch Behandlung mit verd. Säuren wird das Carvotanaceton erst bei längerem Erwärmen verändert; es scheint eine nicht ebenso stabile Form zu sein wie das isomere Carvenon, dessen doppelte Bindung ebenfalls benachbart der Ketogruppe steht.

Das Carvotanaceton bildet mit Schwefelwasserstoff eine Doppelverbindung. SEMMLER (B. **27**, 895) zeigte, daß das durch Invertierung aus den Tanaceton gewonnene Keton, das Carvotanaceton, mit Schwefelwasserstoff eine bei 95° schmelzende Doppelverbindung gibt, die ihm jedoch in nicht reinem Zustande vorlag (vgl. S., B. **33**, 2458). — WALLACH (A. **275**, 183) gibt den Smp. der Schwefelwasserstoffverbindung des hochsiedenden Ketons im Thujaöl nicht an, sondern berichtet nur, daß sie in ihren Eigenschaften abweiche von der H_2S-Verbindung des i-Carvons. WALLACH gibt später (A. **279**, 385) den Smp. 94—95° an, ferner daß sie schwer zu reinigen sei. — HARRIES findet (B. **34**, 1928) den Smp. der rohen Schwefelwasserstoffverbindung ebenfalls bedeutend niedriger (170 bis 175°), als jenen der mehrfach umkristallisierten (Smp. 205°), während der Smp. der Schwefelwassersoffverbindung des aktiven Carvotanacetons bei 222—225° liegt. H. gibt die Zusammensetzung der Schwefelwasserstoffverbindung zu $(C_{10}H_{17}O)_2 \cdot H_2S$ an; die Verbindung reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid und hat daher folgende Zusammensetzung:

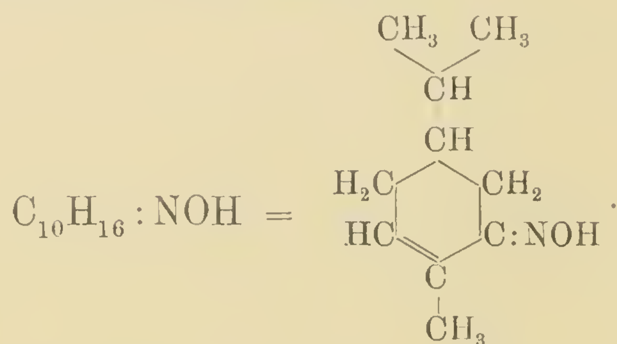


WALLACH (A. **336**, 39) findet den Smp. der Schwefelwasserstoffverbindung des aktiven Carvotanacetons zu 220°.

Durch Oxydationsmittel wird das Carvotanaceton leicht angegriffen. SEMMLER (B. **33**, 2456) erschloß aus den Abbauprodukten, die er gelegentlich der Oxydation des Ketons mit Permanganatlösung erhielt, die heute angenommene Konstitution des Carvotanacetons. Die bei der Oxydation erhaltenen Säuren wurden durch fraktionierte Destillation im Vakuum getrennt. Fraktion 1, $Sdp._{12} = 65°$, war Brenztraubensäure, charakterisiert durch ihr Phenylhydrazon vom Smp. 190°. Fraktion 2, $Sdp._{12} = 212°$, Smp. 112°, erwies sich als Isopropylbernsteinsäure. — Auch HARRIES (B. **34**, 1934) erhielt bei der Oxydation des auf präparativem Wege gewonnenen Carvotanacetons Brenztraubensäure.

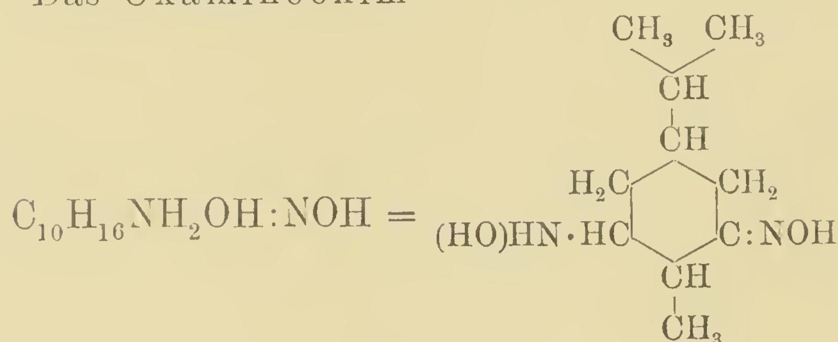
Verbindungen des Carvotanacetons mit N-Derivaten (Hydroxylamin, Semicarbazid usw.). Als α, β-ungesättigtes Keton liefert das Carvotanaceton ein normales Oxim und gleichzeitig ein Oxaminooxim.

Oxim des i-Carvotanacetons

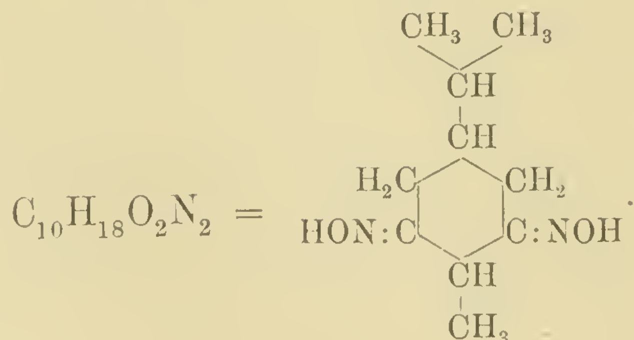


Semmler (B. **27**, 895) stellt diese Verbindung dar und findet den Smp. 92—93°. — Wallach hatte für das hochsiedende Keton des Thujaöls den Smp. des Oxims bei 93—94° beobachtet. Späterhin (B. **28**, 1959; A. **279**, 385) findet W. ebenfalls einerseits für das Oxim des i-Carvotanacetons, als auch für dasjenige des Ketons aus den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls den Smp. 92—93°. — Harries (B. **34**, 1931) gibt den Smp. des aktiven Carvotanacetonoxims zu 75—77° an. — Wallach beobachtet (A. **336**, 39) den Smp. des aktiven Oxims zu 75—76°; ferner zeigte W., daß beim Vermischen von d- und l-Oxim ein razemisches Oxim vom Smp. 92—93° entstehe.

Das Oxaminooxim



gewinnen Harries und Stirm (B. **34**, 1932), indem sie das Keton mit 2 Mol. Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung 8 Tage lang stehen lassen; Smp. 95—97°, es reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure wird die Hydroxylaminogruppe abgespalten und es resultiert das normale Oxim vom Smp. 75—77°. Das Oxalat des Oxaminooxims schmilzt bei 130—135°. Durch Oxydation liefert das Oxaminooxim das Dioxim



Semicarbazon des i-Carvotanacetons $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. v. BAEYER (B. **27**, 1923) beobachtet den Smp. dieser Verbindung zu 177 bis 179°; WALLACH (B. **28**, 1959) den Smp. 177—178°; HARRIES und STIRM (B. **34**, 1934) finden ebenfalls den Smp. 177°, erhalten jedoch für das Semicarbazon des durch Erhitzen von Thujon gewonnenen razemischen Ketons keine stimmenden Analysenzahlen. — Für das Semicarbazon des aktiven Carvotanacetons beobachten H. und ST. (B. **34**, 1928) den Smp. 173—174°, WALLACH (A. **336**, 38) den Smp. 173°. W. erhält auch durch Vereinigung von links- und rechtsdrehendem Semicarbazon eine razemische Verbindung vom Smp. 177—178°, also genau so wie für das Semicarbazon aus i-Carvotanaceton.

Die Überführung des Carvotanacetons in ein Terpen, und zwar in das n-(α-)Phellandren wird von HARRIES und JOHNSON (B. **38** [1905], 1832) verwirklicht; H. und J. führen das Carvotanaceton mittels PCl_5 über das Dichlorid in das Monochlorphellandren $C_{10}H_{15}Cl$ über; letzteres dreht 28° links (vom d-Menthenon ausgegangen = 49° 5′ nach rechts) im Dezimeterrohr. Das Monochlorphellandren wurde in methylalkoholischer Lösung mit Zinkstaub in Stickstoffatmosphäre geschüttelt; es resultierte ein Phellandren, das im Dezimeterrohr 45° nach rechts drehte, d_{21} = 0,8473, n_D = 1,48825 besaß, charakterisiert durch ein bei 112—113° schmelzendes Nitrosit. Die zweite Synthese des Phellandrens gelang vom Oxim des d-Menthenons aus, indem dieses mit Zinkstaub in Eisessiglösung reduziert wurde; das entstandene Amin $C_{10}H_{17}NH_2$ siedete unter 14 mm Druck bei 89°, drehte 104° 40′ im Dezimeterrohr nach rechts, zeigte n_D = 1,47957, d_{20} = 0,8896, M.R. = 48,8, ber. für $C_{10}H_{19}N$ ⌈ = 49,20. Das Phosphat dieses Amins wurde destilliert; es resultierte ein Phellandren, Sdp.$_{14}$ = 66°, d_{20} = 0,8447, n_D = 1,48345 (vgl. diese Umsetzungen in der Tabelle).

Zur **Identifizierung des Carvotanacetons** nimmt man zunächst fraktionierte Destillation vor und bestimmt die physikalischen Konstanten der um 227—228° siedenden Anteile; das Volumgewicht d_{20} = 0,936 ist charakteristisch, ebenso der hohe Brechungsexponent 1,481. Zur weiteren Charakterisierung dient für das i-Carvotanaceton das bei 92—93° schmelzende Oxim, für das aktive Carvotanaceton das bei 75—76° schmelzende Oxim, ebenso das Semicarbazon des i-Carvotanacetons vom Smp. 177° und jenes des aktiven vom Smp. 173°; auch die Schwefelwasserstoffverbindung, die inaktiv bei 205°, aktiv bei 212° schmilzt, eignet sich zur Identifizierung. Um eine Verwechselung mit Carvon zu vermeiden, empfiehlt sich Ausführung der Elementaranalyse; der Schmelzpunkt des i-Carvoxims liegt bei 93°, der des d- und l-Carvoxims bei 72°, der Schmelzpunkt des i-Semicarbazons des Carvons bei 154—156°, des d- und l-Semicarbazons bei 162—163°; Schwefelwasserstoff-Carvon schmilzt bei 224—225°.

In bezug auf die **Konstitution des Carvotanacetons** ist nur eine Formel in Betracht gezogen worden, und zwar wurde das Carvotanaceton von SEMMLER (B. **33**, 2454) im Jahre 1900 als p-Menthen(6)-on(2) aufgefaßt. Für Aufstellung der Formel sind folgende Punkte von Wichtig-

keit, 1. das Carvotanaceton ist ein Keton, und zwar ein cyklisches, einfach ungesättigtes; die Molekularrefraktion erfordert eine derartige Formel. sowie die chemischen Reaktionen, die sämtlich auf ein ungesättigtes Molekül hindeuten. 2. Das Carvotanaceton steht in enger Beziehung zum p-Menthan-on (2), da bei der Reduktion mit Na und Alkohol das zu diesem Keton gehörige Tetrahydrocarveol entsteht. 3. Die doppelte Bindung muß der Ketogruppe benachbart stehen. 4. Da bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isopropylbernsteinsäure gebildet wird, so kann die für das Carvenon gültige Formel nicht in Betracht kommen, sondern die doppelte Bindung muß Δ^6 sein. — Diesen vier Postulaten entspricht die von S. aufgestellte Formel, auch ist keine zweite Formel denkbar, die denselben Anforderungen genügt; ferner stimmen mit einer Verbindung dieser Formel die auf künstlichem Wege dargestellten aktiven Carvotanacetone überein.

Zur **Geschichte des Carvotanacetons** ist zu bemerken, daß dieses Keton zuerst in reinem Zustande von Semmler im Jahre 1894 durch Erhitzen des Tanacetons im Einschmelzrohr auf 280° gewonnen wurde. Wallach machte im Jahre 1893 auf ein Keton aufmerksam, das sich in den höhersiedenden Anteilen des Thujaöls findet und sprach dieses Keton anfänglich als ev. identisch mit dem i-Carvon an. Nach der Entdeckung des Carvotanacetons durch Semmler äußert W. die Ansicht, das dieses Keton ev. mit dem Carvotanaceton identisch sein könne. S. spricht sich im Jahre 1900 (B. **33**, 2458) durch den Vergleich der Schwefelwasserstoffverbindungen für die Identität beider Ketone aus. — Im Jahre 1901 gelingt alsdann Harries die Darstellung des aktiven Carvotanacetons, indem er vom Carvon ausgeht; Wallach dagegen gewinnt die aktiven Carvotanacetone im Jahre 1904 aus den Phellandrenen.

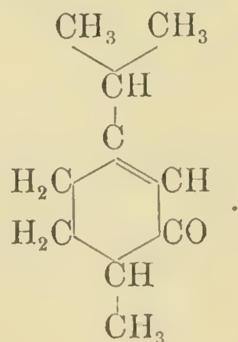
Aus diesen Mitteilungen ergibt sich, daß die Feststellung des Vorkommens in einem ätherischen Öl, sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Carvotanacetons in die letzten 12 Jahre fällt.

Eine praktische Anwendung hat das Carvotanaceton bisher nicht gefunden; in seinen Eigenschaften steht es, wie bereits erwähnt, dem Carvon in mancher Hinsicht, namentlich in chemischer Beziehung, sehr nahe.

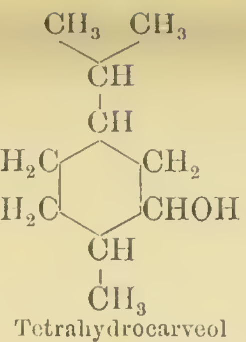
Siehe Tabelle „Carvotanaceton“, S. 627.

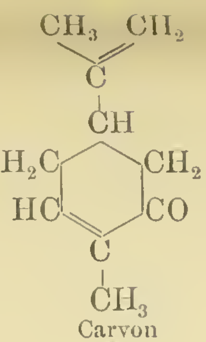
Das zweite bekannte, aber in der Natur bisher nicht aufgefundene monocyklische Menthenon, das zur Carvonreihe gehört, ist das

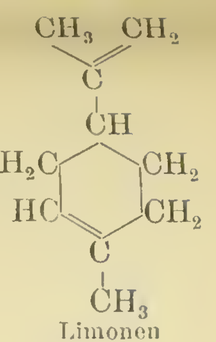
Carvenon $C_{10}H_{16}O$ = Δ^3-p-Menthen-on (2)

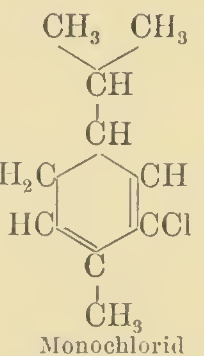


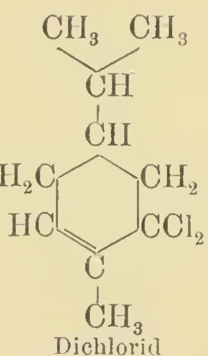
Carvotanaceton.

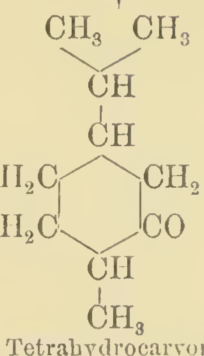

Tetrahydrocarveol

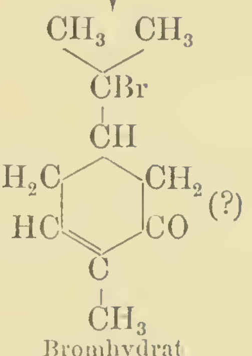

Carvon

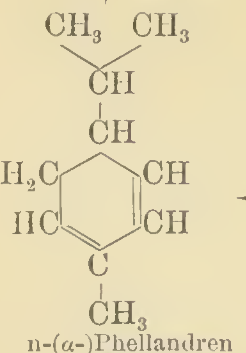

Limonen

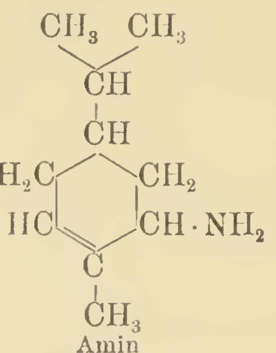

Monochlorid

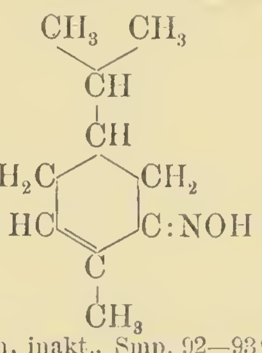

Dichlorid

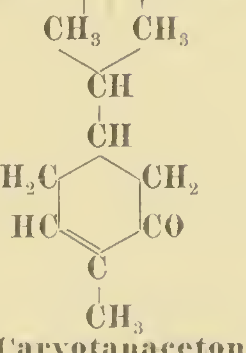

Tetrahydrocarvon

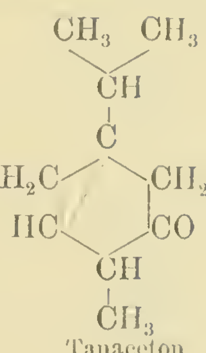

Bromhydrat

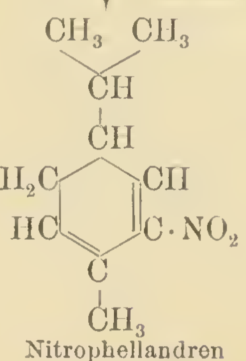

n-(α-)Phellandren

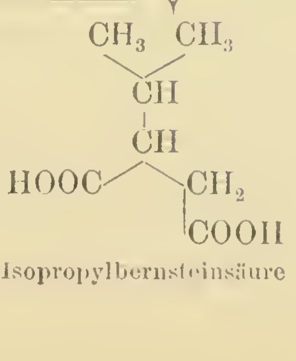

Amin


Oxim, inakt., Smp. 92—93°

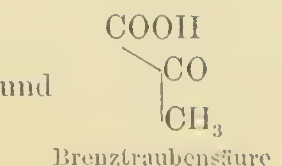

Carvotanaceton


Tanaceton


Nitrophellandren


Isopropylbernsteinsäure

und


Brenztraubensäure

WALLACH (A. **277** [1893], 110, 122) gewann aus dem Dioxydihydroterpineol durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, deren Konstitution jedoch nicht erkannt wurde; ebenso gewann v. BAEYER (B. **27** [1894], 1917) und ferner auch WALLACH (A. **286** [1895], 129), aus dem isomeren Dihydrocarvon mittels kalter konz. H_2SO_4 dasselbe Keton $C_{10}H_{16}O$. Auch aus dem Kampfer war dasselbe Keton (vgl. Kampfer) sehr frühzeitig erhalten worden, ebenso aus dem Kampferdichlorid; besonders beschäftigte sich BREDT alsdann (A. **314** [1901], 369) mit seiner Darstellung auf diesem Wege. Aufgeklärt wurde das Keton in seiner Konstitution von TIEMANN und SEMMLER (B. **31** [1898], 2889). Bestätigt wurde die aufgestellte Konstitutionsformel durch die Versuche von HARRIES (vgl. auch MEYER und JACOBSON, Bd. II, 1, S. 925 [1902]).

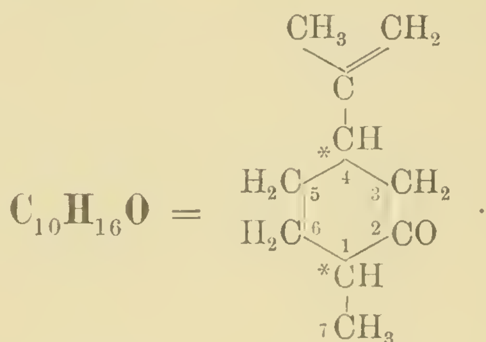
Da das Carvenon als Bestandteil ätherischer Öle bisher noch nicht aufgefunden worden ist, so wird es an dieser Stelle nicht besonders abgehandelt, vielmehr muß auf seine eben erwähnten Muttersubstanzen (vgl. diese), besonders auf das Dihydrocarvon, verwiesen werden.

Terpenon $C_{10}H_{16}O$,

das ev. ein semicyklisches $\Delta^{1(7)}$-p-Menthen-on(2) darstellt, wurde von v. BAEYER aus dem Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$ (vgl. dieses) gewonnen.

---

295. Dihydrocarvon = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen-on(2)

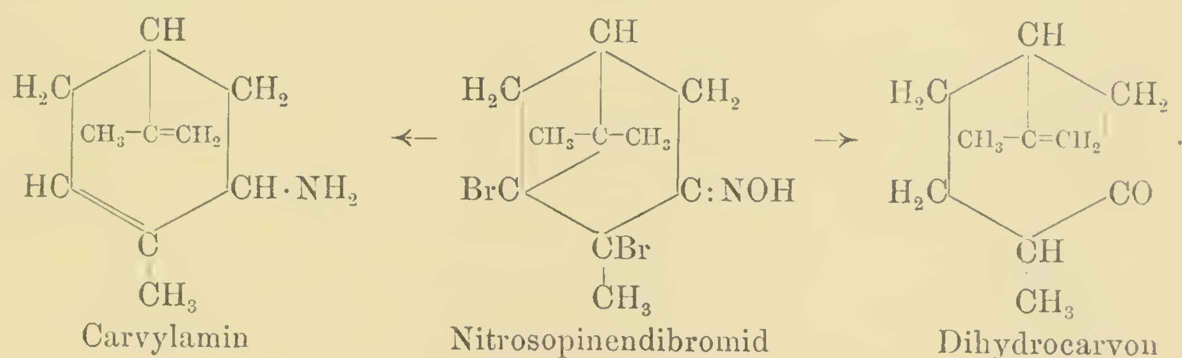


Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Dihydrocarvon gehört zu denjenigen Ketonen, welche auf präparativem Wege früher gewonnen wurden, als sie als Bestandteile ätherischer Öle nachgewiesen werden konnten. WALLACH (A. **275** [1893], 114; Nachr. Königl. Akad. Wiss. Gött. **1893**, Nr. 6) gewann das Dihydrocarvon aus dem Dihydrocarveol, das seinerseits durch Reduktion aus dem Carvon dargestellt worden war, durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Durch die Bisulfitverbindung wurde das Produkt gereinigt, das Oxim dargestellt, aus diesem das Amin usw. Gleichzeitig (B. **26** [1893], 823) beschäftigt sich v. BAEYER ebenfalls mit dem Dihydrocarvon.

Über eine direkte Darstellung des Dihydrocarvons berichten W. und Schrader (A. **279**, 377), indem sie Carvon mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali und Zinkstaub erwärmen; auch bei der Reduktion des Carvons mit Zinkstaub und Eisessig entsteht sehr viel Dihydrocarvon. Ferner werden Angaben über das Isoxim, über das Dibromid des Dihydrocarvons usw. gemacht.

Wallach (A. **286**, 129) führt das Oxydationsprodukt des festen Terpineols vom Smp. 35°, das Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$, mit Eisessig-Bromwasserstoff in das Dihydrocarvondibromid über; auch gelingt es W., das Dihydrocarvon in Carvenon umzuwandeln (vgl. auch früher v. Baeyer, B. **27**, 1912).

Schließlich sei eine Darstellungsweise des i-Dihydrocarvons erwähnt, die vom Pinen ausgeht. Wallach (A. **300**, 290; **313**, 368) geht vom Nitrosopinendibromid aus; bei der Reduktion dieses Dibromids mit Zinkstaub und Eisessig resultiert ein Keton $C_{10}H_{16}O$ und eine Base $C_{10}H_{15}NH_2$. Das Keton lieferte ein Oxim vom Smp. 113—114° und erwies sich als i-Dihydrocarvon. Die Base ist wahrscheinlich Carvylamin, so daß wir folgende Umsetzungen haben:



Carvylamin ← Nitrosopinendibromid → Dihydrocarvon.

In einem ätherischen Öl wurde das Dihydrocarvon zuerst von Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 50) aufgefunden, als sie das Kümmelöl (*Carum carvi* L.) einer eingehenden Untersuchung unterwarfen. Außer dem Hauptbestandteil Carvon wurden im Kümmelöl folgende bisher als Bestandteile ätherischer Öle nicht nachgewiesene Körper festgestellt: 1. eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base, 2. Dihydrocarvon und 3. Dihydrocarveol. — Die Konstitution des Dihydrocarvons wurde von Tiemann und Semmler (B. **28** [1895], 2141) aufgeklärt, indem sie die des zugehörigen Alkohols aus der Aboxydation erschlossen. Wallach und Scharpenack (B. **28**, 2704) bestätigten die von T. und S. ermittelte Formel.

Zur Abscheidung des Dihydrocarvons aus ätherischen Ölen oder aus künstlichen Produkten bedient man sich zunächst der fraktionierten Destillation und fängt die zwischen 218—224° übergehenden Anteile besonders auf. Das Dihydrocarvon kann optisch aktiv sein. Analyse und physikalische Daten (vgl. oben) geben weitere Anhaltspunkte. Charakteristisch ist das bei 88—89° schmelzende aktive Oxim, während die i-Mod. bei 115—116° schmilzt. Die bei der Kristallisation aus Alkohol gewonnenen Nadeln des Oxims verwandeln sich beim Stehen in dicke Prismen; ferner ist charakteristisch das Dibromid $C_{10}H_{15}BrO \cdot HBr$, welches man

nach WALLACH (A. **286**, 127) mit Hilfe von Eisessig-Bromwasserstoff und Brom erhält.

Die Synthese des Dihydrocarvons beschränkt sich bisher im wesentlichen auf den Aufbau aus dem Limonen und aus den diesem nahe verwandten Verbindungen, wie Carvon und Terpineol. Wie wir nachher sehen werden, läßt sich das Dihydrocarvon in das bicyklische Caron und in das monocyklische Carvenon isomerisieren, wobei im letzteren Falle nur die doppelte Bindung verschoben wird; dagegen gelangt man vom Dihydrocarvon aus nicht zum Carvotanaceton. Der Übergang zum Limonen, Isolimonen und Terpinen gelingt von seinem Reduktionsprodukt aus, vom Dihydrocarveol (vgl. dieses).

Physik. Eig. des Dihydrocarvons. Das Dihydrocarvon besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, wonach vier verschiedene optisch aktive Dihydrocarvone und außerdem zwei inaktive Modifikationen, existieren müssen. Die cis- und trans-Formen fallen mit den optischen Antipoden entsprechend zusammen. Es liegen vollkommen analoge Verhältnisse vor wie beim Menthon, jedoch ist das Dihydrocarvon nicht so eingehend studiert worden wie es das Menthon von BECKMANN wurde. Wir kennen optisch aktive und inaktive Dihydrocarvone; es sind die bekannten optisch aktiven Dihydrocarvone wirkliche Antipoden und das inaktive ist die razemische Modifikation aus beiden. Andere optisch aktive isomere Dihydrocarvone sind bisher nicht dargestellt worden.

WALLACH (A. **275**, 115) gibt an für Dihydrocarvon (aus Carvon durch Reduktion mittels Na und Alkohol, wobei Dihydrocarveol entsteht, welches mit Eisessig und Chromsäure zu Dihydrocarvon oxydiert wurde): Sdp. 221 bis 222°, $d_{19} = 0,928$, $n_D = 1,47174$, M. R. = 45,84 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{16}O$ ⌈= 45,79). Es ist optisch aktiv, aber während das Dihydrocarveol in demselben Sinne dreht wie das Ausgangsmaterial lenkt das Dihydrocarvon im entgegengesetzten Sinne ab.

KONDAKOW und LUTSCHININ (J. pr. II, **60**, 261) für Dihydrocarvon aus l-Carvon: Sdp. 221—224°, $d_{16} = 0,9308$, $n_D = 1,47243$, M. R. = 45,82, $\alpha_D = +17^0 27^1/_2'$; für Dihydrocarvon aus d-Carvon ($\alpha_D = +61^0 41'$): $d_{22} = 0,9269$, $n_D = 1,46998$, $\alpha_D = -19^0 3^1/_2'$.

BRÜHL (B. **32**, 1225): $Sdp._{18} = 104^0$, $d_{20/4} = 0,9253$, $n_{D_{17,5}} = 1,47175$.

KONDAKOW und SCHINDELMEISER (J. pr. II, **68**, 111) für Dihydrocarvon aus d-Carvon: Sdp. 221—223°, $d_{20} = 0,926$, $n_D = 1,47168$, $[\alpha]_D = -17,97^0$.

Über das kryoskopische Verhalten vgl. BILTZ (Ph. Ch. **27**, 535).

Über Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption vgl. DRUDE (Ph. Ch. **23**, 310).

SCH. u. Co. (SCH. **1905**, I, 50) (für Dihydrocarvon aus Kümmelöl): $Sdp._{735,5} = 221^0$, $d_{15} = 0,9297$, $\alpha_D = -16^0 18'$, $n_{D_{20}} = 1,47107$.

Chem. Eig. des Dihydrocarvons. Durch Reduktion entsteht aus dem Dihydrocarvon der zugehörige Alkohol, das

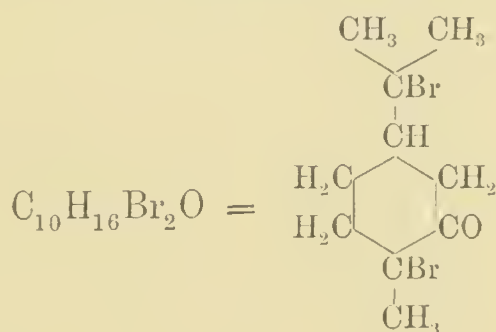
Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. dieses).

Das Pinakon $C_{10}H_{14}(OH)—(HO)H_{14}C_{10}$ des Dihydrocarvons entsteht nach Wallach und Schrader (A. **279**, 380) bei der Reduktion des Carvons; Smp. 148—149°, optisch aktiv (linksdrehend).

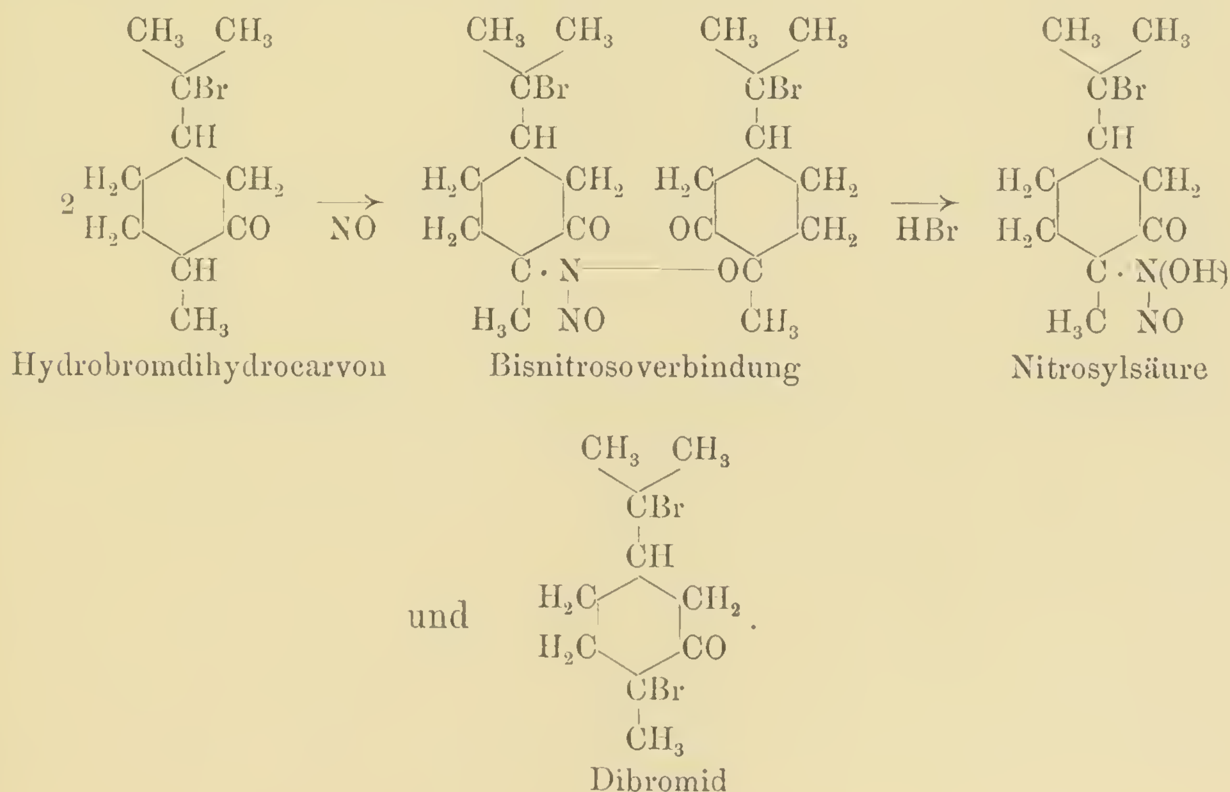
Halogenen gegenüber erweist sich das Dihydrocarvon als ein ungesättigter Körper, indem es z. B. Brom addiert. — Wallach u. Schrader (A. **279**, 389; **286**, 127) tragen Brom in l-Dihydrocarvon ein, das in Eisessig-Bromwasserstoffsäure gelöst ist und erhalten

Dibrom(1, 8)-tetrahydrocarvon

$C_{10}H_{16}Br_2O$ =

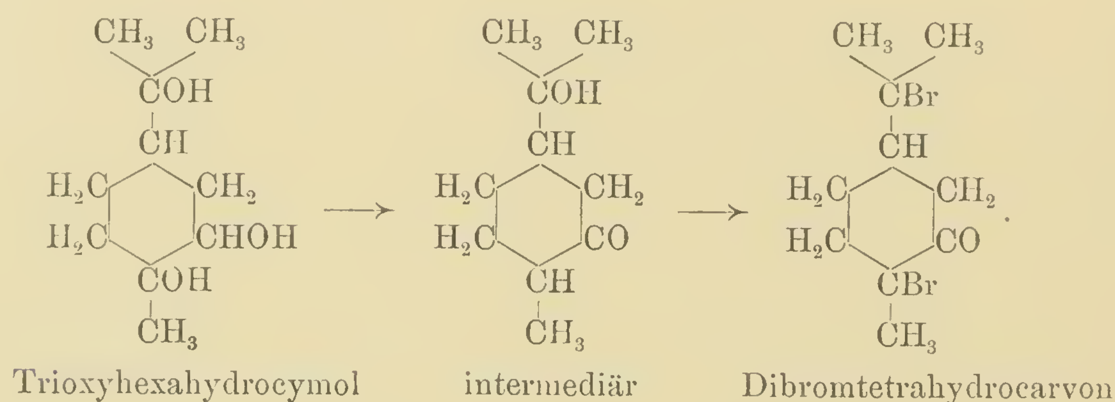


(über die Dichlorverbindung vgl. weiter unten). — v. Baeyer (B. **28** [1895], 1594) erhält dasselbe Dibromid, indem er die Verbindung, die er aus dem Hydrobromdihydrocarvon mit Äthylnitrit und Acetylchlorid gewinnt, also das Bisnitrosohydrobromdicarvon $[C_{10}H_{16}OBr(NO)]_2$, mit Halogenwasserstoffsäuren spaltet, wobei eine Bisnitrosylsäure und ein zweifach gebromtes Tetrahydrocarvon entstehen:

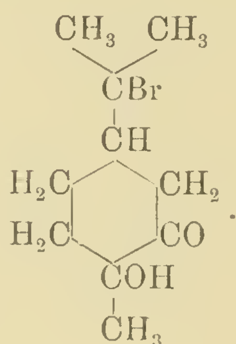


Es ist demnach dieses Dibromid eine Ketoverbindung des Limonendibromhydrats. Die aktiven Mod. des Dibromids schmelzen in reinem Zustande bei 69—70°, während die i-Mod. bei 96—97° schmilzt; das Dibromid ist triklin (Sommerfeld, A. **286**, 141).

Eine weitere Bildungsweise des inaktiven Dibrom-(1,8)-tetrahydrocarvons gibt W. (A. **286**, 128) an, indem er das Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$ (aus Terpineol vom Smp. 35° durch Oxydation erhalten) in wenig Eisessig suspendiert und mit sehr konz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelt. Man läßt 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, fügt alsdann Brom hinzu und gießt auf Eiswasser, wobei sich das inaktive Dibromtetrahydrocarvon abscheidet. Wahrscheinlich muß sich hierbei durch Isomerisation aus dem Glycerin zuerst das Keton, das Ketodihydroterpineol, bilden, das seinerseits alsdann mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure und Brom die Dibromverbindung liefert:

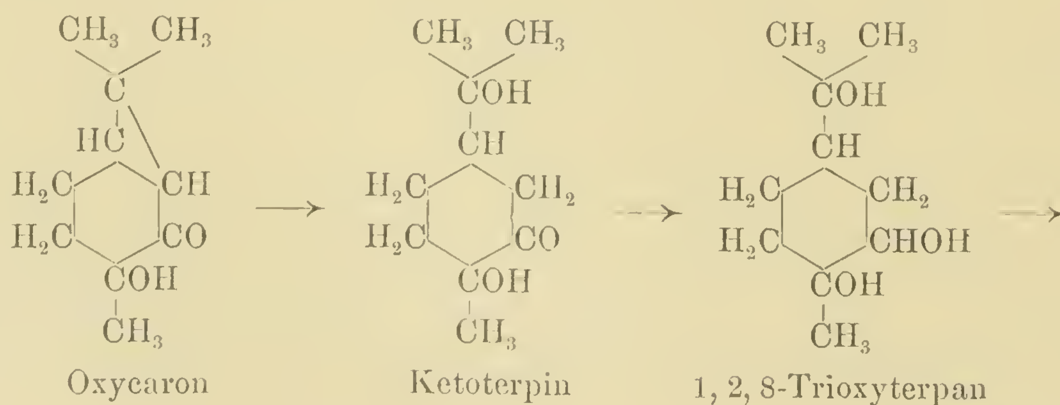


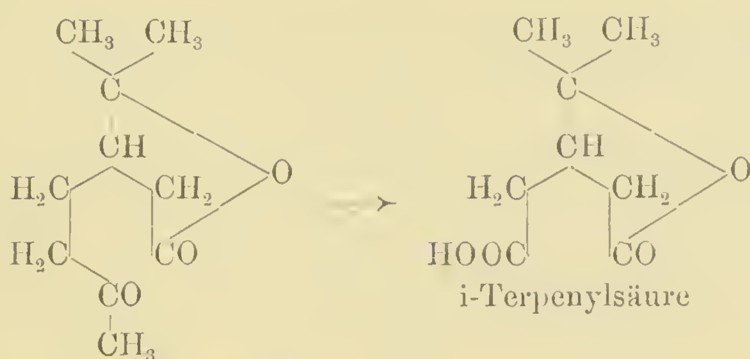
Das aktive 1,8-Oxybromtetrahydrocarvon



erhält man nach v. Baeyer (B. **31**, 3211), wenn man eben erwähntes Dibromid in ätherischer Lösung mit wäßriger Natronlauge kräftig durchschüttelt; Smp. 69—72°. Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Holzgeist usw. entsteht aus ihm eine isomere Verbindung vom Smp. 136 bis 138°. —

Das aktive Oxycaron





Methylketon der Homoterpenylsäure

i-Terpenylsäure

entsteht aus dem Oxybromtetrahydrocarvon in methylalkoholischer Lösung durch Einwirkung von KOH (v. B., B. **31**, 3212); $Sdp._{19} = 134-135^0$, zähflüssiges Öl, das schwach sauer reagiert, dreht im Dezimeterrohr $32{,}66^0$ nach rechts. Das Oxim des d-Oxycarons $C_{10}H_{17}O_2N$ schmilzt bei 138^0, das Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3$ bei 197^0, das Phenylurethan $C_{17}H_{21}O_3N$ bei 190^0; Eisessig-Bromwasserstoff liefert das d-Dibromtetrahydrocarvon zurück, mit Salzsäure entsteht das entsprechende d-Dichlortetrahydrocarvon vom Smp. $41-42^0$, dessen i-Mod. bei $68-70^0$ schmilzt.

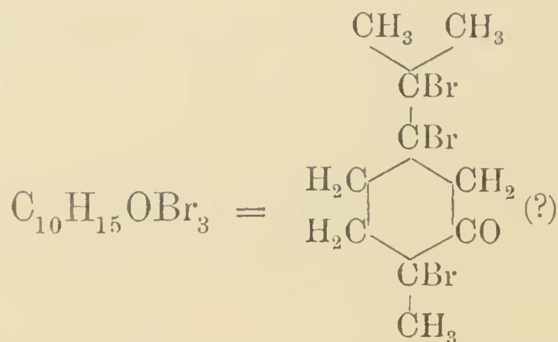
Das aktive Ketoterpin (Formel s. oben) wird aus eben erwähntem Oxycaron (v. B., B. **31**, 3214) durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure erhalten; Smp. $78-80^0$, $Sdp._{16} = 163-165^0$. Dieses Ketoterpin kann auch erhalten werden, wenn man das Oxybromtetrahydrocarvon-Natrium darstellt und dieses mit 27 $^0/_0$iger Schwefelsäure auf der Schüttelmaschine durchschüttelt usw. Das Ketoterpin dreht in einer 37 $^0/_0$igen alkoh. Lösung im Dezimeterrohr $32{,}5^0$ nach links; das Ketoterpin wird nach $^1/_2$stündigem Kochen mit verd. Salpetersäure vollständig in Carvacrol umgewandelt. Mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff liefert es unter denselben Bedingungen wie das Oxycaron das aktive Dibromid bzw. Dichlorid. Das Ketoterpin reagiert sauer und bildet mit Natronlauge ein Natriumsalz. Das Oxim des aktiven Ketoterpins $C_{10}H_{19}O_3N$ schmilzt bei 163^0, das Semicarbazon bei $184-185^0$, das Phenylhydrazon bei $150-160^0$. Durch Reduktion des aktiven Ketoterpins entsteht das

1, 2, 8-Trioxyterpan (Konstit. s. oben. v. B., B. **31**, 3216): Smp. $97-98^0$. Letzteres geht beim Oxydieren in das

aktive Methylketon der Homoterpenylsäure über: Smp. 48 bis 49^0; eine 13 $^0/_0$ige alkohol. Lösung dieses Körpers dreht im Dezimeterrohr $5{,}77^0$ nach rechts. Oxycaron gibt ein bei $48-49^0$ schmelzendes Ketolakton; letzteres liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ i-Terpenylsäure (Formel s. oben). Durch Kombination der aktiven Verbindungen wurde schließlich das i-Methylketon der Homoterpenylsäure vom Smp. $62-63^0$ gewonnen. Wir haben folgende Schmelzpunkte:

	Aktiv		Inaktiv	
1, 2, 8-Trioxyterpan	$97-98^0$	v. Baeyer	$121-122^0$	Wallach.
Methylketon	$48-49^0$		$62-63^0$	

Das Tribromid



wird nach WALLACH (A. **286**, 127) gewonnen, wenn man zu dem aktiven d- oder l-Dibromid aus Dihydrocarvon in Eisessig 1 Mol. Brom setzt; Smp. 88—89°, rhombisch hemiedrisch (LIEBISCH, A. **286**, 141), während das razemische Gemisch bei 65° schmilzt. Mit Natriummethylat entsteht aus ihm ein schweres, mit Wasserdampf flüchtiges, neutrales und ein alkalilösliches Produkt.

1-Bisnitroso-8-chlortetrahydro-i-carvon $C_{20}H_{32}Cl_2O_4N_2$ (vgl. oben Bromderivate) entsteht nach v. BAEYER (B. **28**, 1594) beim Eintragen von einem Gemisch von 1,3 g Äthylnitrit und 6 Tropfen Acetylchlorid in 2 g chlorwasserstoffsaures i-Dihydrocarvon während 2—3 Stunden unter Kühlung; Smp. 142°. Es liefert beim Stehen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure 1,8-Dibrom-tetrahydro-i-carvon und mit alkohol. Salzsäure 1,4-Dichlortetrahydrocarvon. — Das 1-Bisnitroso-8-bromtetrahydro-i-carvon $C_{20}H_{32}Br_2O_4N_2$ schmilzt bei 131°.

Das Chlorwasserstoffdihydrocarvon $C_{10}H_{16}O \cdot HCl$, in welchem das Chlor ev. in Stellung 8 steht, stellen KONDAKOW u. GORBUNOW (J. pr. II, **56**, 252) dar, indem sie Dihydrocarvon und HCl in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur stehen lassen; $d_{20/20} = 1{,}0266$, $Sdp._{15} = 155{,}5—157°$, $[\alpha]_D = -11{,}72°$, $n_{D_{20}} = 1{,}47877$. Es gibt beim Kochen mit alkoh. Kali Caron. KONDAKOW und SCHINDELMEISER (J. pr. II, **68**, 112) geben für die gleiche Verbindung an: $Sdp._{11} = 126—128°$, $d_{20} = 1{,}026$, $n_D = 1{,}47887$, M.R. = 51,61 (ber. 52,08), $[\alpha]_D = -11{,}94°$. — Über die Verbindung:
$CH_3 \cdot CCl{<}\begin{matrix} C(:NOH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}{>}CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ vgl. Limonennitrosylchlorid (Bd. II); es sind die Derivate des Aminodihydrocarvoxims Nitrolamine des Limonens.

Über das Verhalten des Dihydrocarvons PCl_5 gegenüber berichten KLAGES und KRAITH (B. **32**, 2560); sie erhielten hierbei wahrscheinlich das 2 Chlor-$\Delta^{1,3}$-p-Menthadiën, das identisch ist mit dem aus dem Carvenon gewonnenen (vgl. dieses), so daß zunächst eine Isomerisation des Dihydrocarvons zum Carvenon vor sich gegangen sein muß.

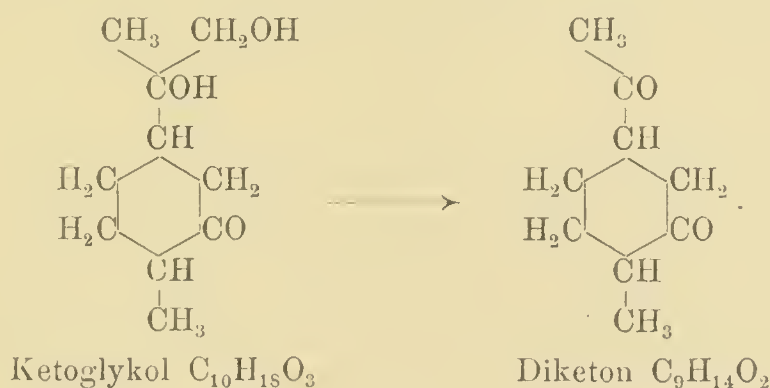
Wasseranlagerungs- und -abspaltungsreaktionen des Dihydrocarvons. Das Dihydrocarvon bildet bei der Anlagerung und Abspaltung von Wasser zwei isomere Verbindungen, das Caron und das Carvenon (s. unten). Bei anhaltender Einwirkung von starken Säuren usw. bildet sich schließlich Cymol, wobei intermediär Carvenon (vgl. dieses) entstehen muß. — Daß sich Dihydrocarvon mit Bisulfit verbindet, wurde schon oben erwähnt (vgl. auch WALLACH, A. **275**, 135).

Verhalten des Dihydrocarvons gegen Oxydationsmittel.

Wallach (A. **286**, 134) oxydiert das Dihydrocarvon mittels Eisenchlorid zu Carvacrol. — Tiemann und Semmler (B. **28**, 2141) erschlossen durch Aboxydation des Dihydrocarveols und Limonens die Konstitution dieser beiden Moleküle und jene des Dihydrocarvons. Letzteres wurde (a. a. O., S. 2147) durch Kaliumpermanganat dihydroxyliert und das dabei erhaltene Rohprodukt durch Oxydation mit Chromsäure weiter abgebaut, wobei ein

Diketon $C_9H_{14}O_2$ vom Sdp.$_{22}$ = 152—160° entstand; sein Dioxim $C_9H_{16}O_2N_2$ besteht in einer schwerlöslichen Mod. vom Smp. 197—198° und einer leichter lösl. Mod. vom Smp. 175—176°. — Wallach (B. **28**, 2704) beschäftigt sich ebenfalls mit der Oxydation des Dihydrocarvons durch $KMnO_4$ und findet als hauptsächliches Reaktionsprodukt das

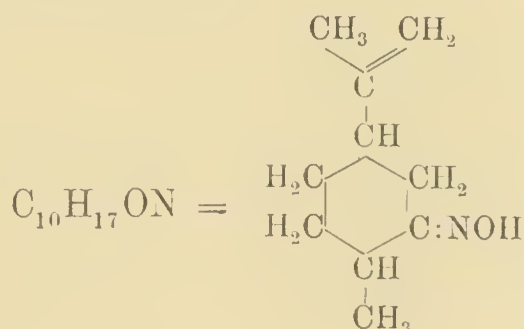
Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$, Smp. 115—120°, Sdp.$_{100}$ = 200°; sein Oxim $C_{10}H_{18}O_2$: NOH schmilzt bei 202°, sein Semicarbazon bei 187°. Durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht aus dem Ketoglykol ein Körper $C_{10}H_{14}O$, den Wallach als Keton ansieht und der um 220° siedet; er liefert ein Semicarbazon vom Smp. 206°. — Außer dem Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$ erhält W. das bereits erwähnte Diketon $C_9H_{14}O_2$, das in der Kälte erstarrt und lange, glänzende Nadeln bildet: Oxim schmilzt bei 195°, sein Semicarbazon bei 203—204°. Außer diesen indifferenten Oxydationsprodukten erhielt W. auch Säuren, von denen eine bei 203—204° schmolz.



Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$ Diketon $C_9H_{14}O_2$

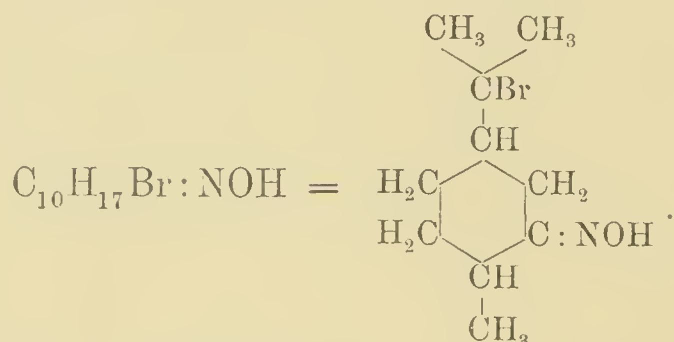
Einwirkung des Stickstoffs und seiner Derivate auf Dihydrocarvon (Hydroxylamin, Semicarbazid).

Das Dihydrocarvoxim



wird von WALLACH (A. **275**, 116) dargestellt; die aktiven Oxime schmelzen bei 88—89° und drehen in demselben Sinne wie die zugehörigen Ketone (vgl. auch v. BAEYER, B. **26**, 823), das i-Dihydrocarvoxim schmilzt bei 115—116°; vgl. ferner die Angaben von WALLACH und SCHRADER (A. **279**. 381), welche finden, daß das Dihydrocarvoxim in zwei Formen erhalten wird, einer schwerer löslichen, nadelförmig kristallisierenden und einer aus der Mutterlauge gewonnenen, leichter löslichen Mod., die durchsichtige, bei 88—89° schmelzende Prismen bildet; wahrscheinlich liegt Dimorphismus vor, denn die nadelförmigen Kristalle verwandeln sich bei längerer Berührung mit Alkohol in prismatische. Durch Behandlung des Dihydrocarvoxims mit konz. H_2SO_4 entsteht nach W. und SCH. ein Isoxim vom Smp. 87—88°, das keine eigentliche Base ist, sondern wiederum ein Oxim; es kristallisiert nur in Prismen, zersetzt sich schwerer als die eigentlichen Dihydrocarvoxime, so daß hier dieselben Verhältnisse vorliegen wie bei den Tetrahydrocarvoximen. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß in diesem Isoxim (Smp. 87—88°) ev. Carvenonoxim vom Smp. 91—92° vorliegt, welches sehr schwer von beigemengtem Dihydrocarvoxim zu trennen sein dürfte.

Gebromtes Tetrahydrocarvoxim



Wird d- oder l-Dihydrocarvoxim (W., A. **279**, 382) in ganz wenig kaltem Eisessig gelöst und ein Überschuß von 50 %iger Eisessigbromwasserstoffsäure hinzugesetzt, so erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{17}Br:NOH$ vom Smp. 109°, und zwar liefern die nadelförmige und die prismatische Form des Oxims dasselbe Hydrobromid, dagegen gibt das bei 87—88° schmelzende Isodihydrocarvoxim kein Hydrobromid. Das Bromwasserstoffadditionsprodukt aus l-Dihydrocarvoxim (darstellbar aus d-Carvon) ist ebenfalls linksdrehend. Schmilzt man das Hydrobromid $C_{10}H_{17}Br:NOH$, so findet ein Aufschäumen statt und es wird das bromwasserstoffsaure Salz einer Base gebildet; diese Base ist ihrem ganzen Verhalten nach Carvacrylamin, so daß hier dieselben Verhältnisse vorliegen wie bei den Tanacetonoximen.

Das Dihydrocarvylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ läßt sich aus dem Dihydrocarvoxim durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewinnen; da es jedoch in erster Linie aus dem Carvon mittels Ammoniumformiat bzw. aus dem Carvoxim durch Reduktion mittels Na und Alkohol gewonnen wurde, so vgl. seine Eigenschaften und Derivate unter Carvon.

Das Semicarbazon des Dihydrocarvons (v. BAEYER, B. **27** [1894], 1923) schmilzt bei 187—188° und bildet feine Prismen mit stumpfer

Endigung. — WALLACH (B. 28, 1960) erhält ein aktives Semicarbazon vom Smp. 189—191°, gibt jedoch an, daß der Schmelzpunkt nicht scharf sei; etwas oberhalb des Schmelzpunktes tritt Zersetzung ein, wobei eine höher schmelzende Substanz entsteht.

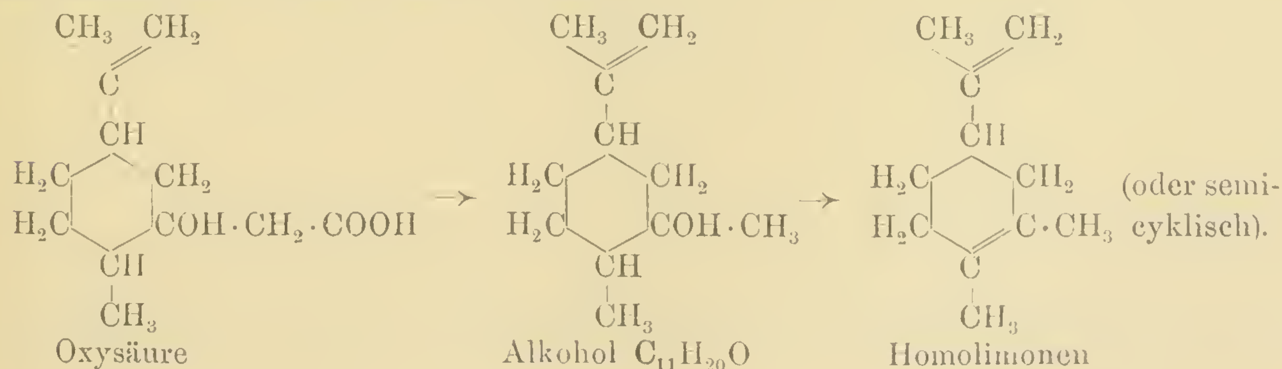
Über die Nitrierung des Dihydrocarvons und Carvenons durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Ketone berichtet KONOWALOW (Ж. 35 [1903], 953; C. **1904**, I, 282); es entstehen hierbei Nitroprodukte, während Isomerisation der Ketone bei diesen Reaktionen nicht stattfinden (vgl. Originalarbeit).

Das Benzylidendihydrocarvon $C_{10}H_{14}O : CHC_6H_5$ erhält WALLACH (A. **305**, 269) als ein zwischen 187—190° unter 10 mm Druck übergehendes Öl. Durch Reduktion mittels Na und Alkohol entstand aus diesem Benzyldihydrocarveol $C_{10}H_{16}(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$: $Sdp._{10} = 182—183°$. Durch Wasserentziehung mit P_2O_5 erhielt W. aus diesem Alkohol einen Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ vom $Sdp._{10} = 166—169°$. Das Oxim aus dem Benzylidendihydrocarvon $C_{17}H_{20}NOH$ zeigte Smp. 145—146°.

Das Oxymethylendihydrocarvon $C_{10}H_{14}O : CHOH$ stellt WALLACH (B. **28**, 33) als ein unter 10 mm Druck bei 115° siedendes Öl dar. Letzteres gibt mit Semicarbazid das Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3$ vom Smp. 179—181°, das bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure Wasser abspaltet und in das cyklische Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3$ übergeht. Aus diesem erhält W. (A. **329**, 125) die Pyrazolbase $C_{12}H_{19}O_2N_3$ vom Smp. 179—181°.

Das Verhalten des i-Dihydrocarvons gegen Ferrocyanreagens und Ferricyanreagens, wobei in ersterem Falle ein aus Stäbchen bestehendes Kristallpulver, in letzterem amorphe Häute entstehen, studierten v. BAEYER und VILLIGER (B. **34**, 2697).

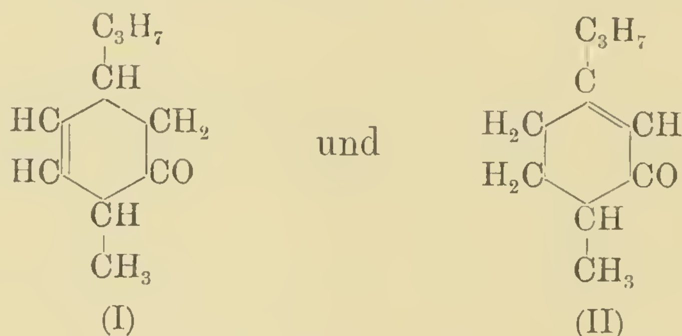
Dihydrocarveolessigsäure $C_{12}H_{20}O_3$ und ihren Methylester gewinnt WALLACH (A. **314**, 164), indem er je 20 g Dihydrocarvon, 22 g Bromessigester und 8,6 g Zink in Reaktion bringt. Der Äthylester $C_{14}H_{24}O_3$ siedet von 282—288°, $d_{20} = 0,997$, $n_D = 1,47664$, M.R. = 67,98 (ber. für $C_{14}H_{24}O_3$ |= = 67,44) und erinnert im Geruch an Cedernöl; auch der etwas niedriger siedende Methylester $C_{13}H_{22}O_3$ wurde dargestellt. Durch Verseifung dieser Ester wurde die freie Oxysäure gewonnen, $Sdp._{14} = 196—208°$; sie spaltet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Kohlensäure und Wasser ab, wobei ein Gemenge eines Alkohols $C_{10}H_{16}(OH)CH_3$ und eines Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{18}$ gewonnen wird, welch letzterer wahrscheinlich Homolimonen ist:



Zur **Identifizierung des Dihydrocarvons** ist zu bemerken, daß durch fraktionierte Destillation zunächst die von 220—225° siedenden Anteile abgetrennt und von diesen die physikalischen Konstanten bestimmt werden. Dihydrocarvon kann im Gegensatz zu seinem Invertierungsprodukt Carvenon optisch aktiv sein. Das Oxim des d- und l-Dihydrocarvons schmilzt bei 88—89°, während jenes des i-Dihydrocarvons bei 115—116° schmilzt. Man achte darauf, daß die bei 69—70° schmelzenden Oxime bei dem Umkristallisieren aus Alkohol an Stelle der zuerst ausgeschiedenen Nadeln allmählich in dicke Prismen übergehen. Durch Behandlung der Fraktion mit Eisessigbromwasserstoff und Brom erhält man aus aktivem Dihydrocarvon das bei 69—70° schmelzende Dibromid, während aus dem i-Dihydrocarvon ein Dibromid vom Smp. 96—97° entsteht. Der Smp. des Dihydrocarvonsemicarbazons wurde zu 188—191° gefunden.

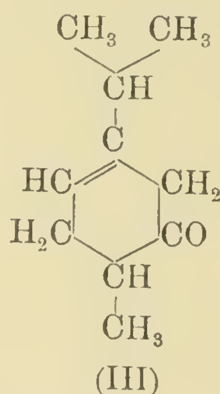
Die **Konstitution des Dihydrocarvons** hängt eng mit der des Carvons zusammen. Je nachdem die Anschauung über die des letzteren wechselte, mußte auch jene über die des Dihydrocarvons geändert werden (vgl. aus diesem Grunde die Angaben unter Carvon). Die Konstitution des Dihydrocarvons wurde von TIEMANN und SEMMLER (B. **28**, 2141) bewiesen, die den Abbau durch Oxydation ausführten.

Bald nach seiner Darstellung im Jahre 1893 (A. **275**, 131) glaubte WALLACH für das Dihydrocarvon eine der beiden Formeln



in Betracht ziehen zu müssen. Diese Formeln ergaben sich aus der damals herrschenden Ansicht über die Konstitution des Carvons (vgl. dieses).

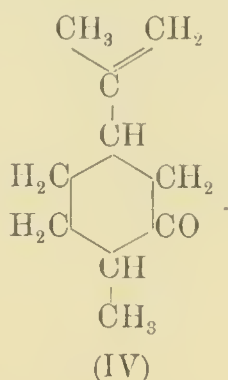
v. BAEYER (B. **28**, 1966) ist im Jahre 1895 der Ansicht für das Dihydrocarvon die Formel



annehmen zu müssen.

Im Jahre 1894 (B. **27**, 1652 und 2270) stellte WAGNER Formeln für das Pinen, Limonen, Terpineol und Carvon auf, wobei er die Isopropylgruppe an der Ringbildung im Pinen teilnehmen ließ bzw. die doppelte

Bindung in den übrigen Molekülen in die Seitenkette verlegte. Im Jahre 1895 erbrachten alsdann TIEMANN und SEMMLER den Beweis, daß dem Dihydrocarvon folgende Konstitution zukommt:



(IV)

Mit dieser Auffassung stimmen sämtliche Reaktionen des Dihydrocarvons überein und keine andere Formel erklärt die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Moleküls in gleicher Weise.

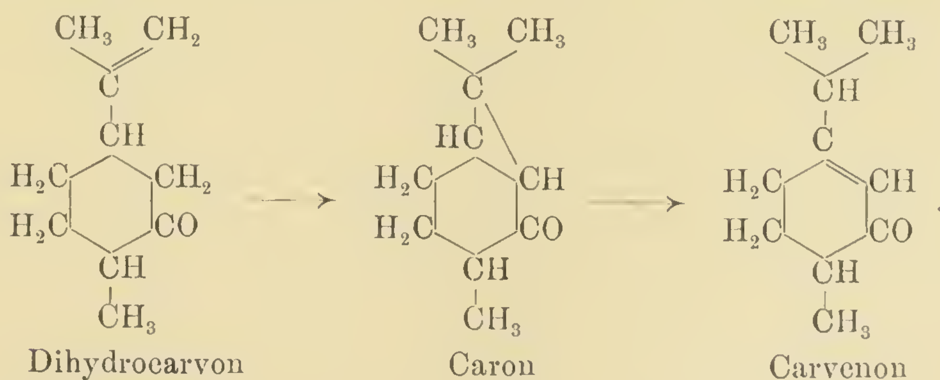
Die **Geschichte des Dihydrocarvons** ist eng verknüpft mit jener des Terpineols, Carvons und Limonens. Erst im Jahre 1893 von WALLACH dargestellt, wurden seine physikalischen und chemischen Eigenschaften von diesem Zeitpunkt an in schneller Aufeinanderfolge festgestellt und aufgeklärt. Das Dihydrocarvon ist ebenso wie das Menthon ein interessantes Molekül wegen der möglichen optischen Isomerien; die einzelnen Modifikationen sind jedoch nicht wie beim Menthon in dieser Weise dargestellt und bearbeitet worden; es ist Aufgabe der Zukunft diese Lücke auszufüllen.

Eine praktische Anwendung hat das Dihydrocarvon bisher nicht gefunden.

Tabelle des Dihydrocarvons siehe hinter Carvenon S. 664 und 665.

Invertierungsprodukte des Dihydrocarvons: Caron und Carvenon.

Caron $C_{10}H_{16}O$ = Trimethyl-3, 7, 7-bicyklo-(0, 1, 4)-heptanon (2).



Dihydrocarvon Caron Carvenon

Darstellung und Isolierung. In einem ätherischen Öle ist das Caron bisher nicht konstatiert worden. Nach v. BAEYER (B. **27** [1894], 1919)

läßt man auf Dihydrocarvon einen Überschuß von Eisessig-Bromwasserstoff 1/4 Stunde hindurch einwirken, versetzt alsdann mit Eis und nimmt das ausgeschiedene Hydrobromid mit Äther auf; schließlich spaltet man aus dem Hydrobromdihydrocarvon durch einen Überschuß von alkoholischem Kali unter Eiskühlung Bromwasserstoff ab usw.

In der nächsten Abhandlung (B. **27**, 3485) macht v. B. Angaben besonders über die Darstellung des Carvylamins, Vestrylamins, Carvestrens usw.

Alsdann berichtet v. B. (B. **28**, 639) über die physikalischen Eigenschaften des Carons, seine Oxime, die Bisnitrosoverbindung und deren Aufspaltungsprodukte.

Wagner (Ж. **28**, 95) gab dem Caron die heute angenommene Formel; vgl. ferner v. Baeyer (B. **29**, 1); v. B. oxydiert Caron mit $KMnO_4$; jedoch erst später (B. **29**, 2796) wird Klarheit über die Oxydationsverhältnisse gewonnen, indem die Caronsäure und ihre Derivate genau studiert werden.

Wichtig ist die Synthese der Caronsäure von seiten Perkins (Proc. 1897/98, Nr. **193**, 107; C. **1898**, I, 1292; Soc. **75**, 48 und C. **1899**, I, 522).

In einer Arbeit von Jdzkowska und Wagner (Ж. **30**, 259; C. **1898**, II, 474) wird mitgeteilt, daß die zuerst von Wagner angenommene Caronformel die richtige sei und nicht die späterhin geäußerte Ansicht, zu welcher W. durch eine unrichtige Beobachtung von Lipp usw. veranlaßt worden sei.

Brühl (B. **32**, 1222) teilt physikalische Untersuchungen des Carons mit.

Kondakow und Gorbunow (J. pr. II, **56** [1897], 258) beschäftigen sich mit der Darstellung und den physikalischen Eigenschaften des Carons und finden im Gegensatz zu v. Baeyer, daß es durch Kaliumpermanganat sehr leicht angegriffen wird. — In einer späteren Abhandlung zeigen Kondakow und Schindelmeiser (J. pr. II, **68**, 105) in ausführlicher Weise, daß die Bildung des Carvestrens, Eigenschaften usw. in vielfacher Weise von den Angaben v. Baeyers abweichend beobachtet wurden.

Über die Überführung des Carvestrens in m-Cymol berichten v. Baeyer und Villiger (B. **31** [1898], 1401).

v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 2694) finden, daß das Caron mit Ferrocyan- und Ferricyanreagens Verbindungen gibt.

Aus den bisherigen Angaben ist zu entnehmen, daß das Caron aus dem Halogenwasserstoffanlagerungsprodukt des Dihydrocarvons zu gewinnen ist, indem die Chlor- bzw. Bromwasserstoffverbindung des Dihydrocarvons mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln, am besten mit alkoholischer Kalilauge, behandelt wird. Zum Mechanismus dieser Reaktion ist zu bemerken, daß die Wasserstoffatome der der CO-Gruppe benachbarten Methylengruppe aufgelockert und besonders reaktionsfähig erscheinen, so daß sie mit dem Halogen leichter austreten, als daß eine doppelte Bindung geschaffen und das Dihydrocarvon zurückgebildet wird. Man sollte bei dieser Bromwasserstoffabspaltung unter Umständen auch Kampferbildung erwarten, aber hierbei dürfte die cis-trans-Stellung des abzuspaltenden Wasserstoffatoms zur bromierten Isopropylgruppe eine Rolle

spielen, indem bei trans-Stellung die Verkuppelung von C_1 und C_8 nicht vor sich gehen kann, wohl aber diejenigen zwischen C_3 und C_8; aber auch bei cis-Stellung befindet sich C_8 in größerer Nähe zu C_3, als zu C_1, so daß auch hier die Caronbildung gut zu erklären ist, wenn auch nicht zu leugnen ist, daß die Kampferbildung der Theorie nach unter gewissen Umständen ebenfalls vor sich gehen könnte, da ein tertiäres Wasserstoffatom vielfach leichter abgespalten wird als ein sekundäres.

Physik. Eig. des Carons. v. BAEYER (B. **27**, 1919) gibt zunächst an: Geruch nach Kampfer und Pfefferminze, ähnlich wie Eucarvon, nur schwächer riechendes Öl. „Der Siedepunkt ist unter gewöhnlichem Druck wegen beginnender Umlagerung nicht genau bestimmbar und liegt etwa bei 210° korr., verhältnismäßig also niedrig.“

v. BAEYER (B. **28**, 639): das aus dem Carvon des Kümmelöls gewonnene Caron dreht ebenfalls rechts: $d = 0{,}9567$, $[\alpha]_D = +173{,}8°$, während das Ausgangs-d-Carvon nur 62° nach rechts dreht. Das l-Caron wurde aus dem Carvon des Krauseminzöls dargestellt. Das l-Caron gleicht ganz dem d-Caron, nur dreht es etwas weniger: $[\alpha]_D = -169{,}5°$.

BRÜHL (B. **32**, 1222) beobachtet für d-Caron, das er als farbloses Öl beschreibt: $\text{Sdp.}_{15} = 99—100°$, $d_{20/4} = 0{,}9567$, $n_D = 1{,}47877$; dasselbe Präparat, nach drei Monaten wiederholt untersucht, zeigte wenig Veränderung; M. R. = 44,99, in Lösung 45,26, während sich für Keton $C_{10}H_{16}O = 44{,}11$ berechnet; Verbrennungswärme 1429,8 Kal. Das Caron zeigt demnach ein ganz bedeutendes Inkrement beim Molekularbrechungsvermögen, viel größer selbst als jenes der Tanacetone; vielleicht ist die Dispersion des Carons durch die dem Dreiring benachbart stehende Ketogruppe bedingt, genau so wie die der doppelten Bindung benachbart stehenden Ketogruppen im Carvenon, Isothujon, Menthenon usw. ein Inkrement bedingen.

KONDAKOW und GORBUNOW (J. pr. II, **56**, 256): $\text{Sdp.}_{15} = 101—102°$, $d_{21/21} = 0{,}9575$, $n_D = 1{,}47664$, M. R. = 44,82 (ber. für Keton $C_{10}H_{16}O = 44{,}11$), $\alpha_D = +174{,}36°$ (alkohol. Lösung).

Über die **physiologische Wirkung des Carons** vgl. RIMINI (R. A. L. V, **10**, I, 435; C. **1901**, II, 317).

Chem. Eig. des Carons. Das Caron ist ein gesättigtes, bicyklisches Keton; es enthält einen Dreiring, so daß es in naher Beziehung zum Tanaceton steht, jedoch wurde bereits bei diesem Keton gezeigt, daß sowohl in physikalischer Hinsicht große Unterschiede zwischen dem Tanaceton und dem Caron bestehen, daß sich diese beiden Moleküle aber auch in chemischer Hinsicht unterscheiden, wenn anderseits auch große Ähnlichkeit vorhanden ist. So läßt sich das Tanaceton durch Erhitzen sowohl, als auch durch verd. Säuren isomerisieren; im ersteren Falle entsteht das Carvotanaceton, im letzteren das Isothujon. Das Caron läßt sich z. T. in das Dihydrocarvon, anderseits zum Carvenon isomerisieren. Also trotz der Ähnlichkeit der Reaktion entstehen aus dem Tanaceton und dem Caron ganz verschiedene, monocyklische, ungesättigte Ketone.

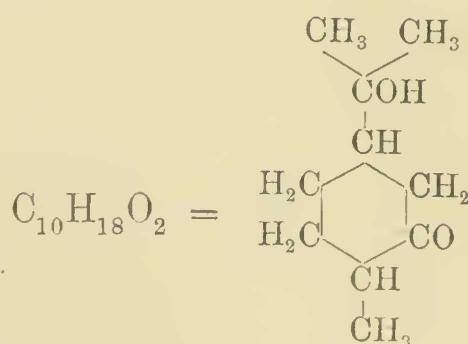
Reduktionsversuche sind beim Caron zwar verschiedentlich ausgeführt worden, aber die erhaltenen Resultate sind wenig durchsichtig. Durch Reduktion mit Na und Alkohol sollte der zum Caron gehörige Carylalkohol $C_{10}H_{18}O$ entstehen, jedoch ist dieser bisher nicht erhalten worden. Bei der Reduktion scheint der Dreiring sehr leicht aufgespalten zu werden, wobei Derivate des Tetrahydrocarvons entstehen. Durch Reduktion des Carons mit Na in feuchter ätherischer Lösung wurde Tetrahydrocarveol gewonnen (v. BAEYER, B. **28**, 1601). Bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester und Na (B. **28**, 1600) auf Caron soll die Oxymethylenverbindung des p-Menthanons-(2) gebildet werden, welche in Tetrahydrocarvon übergeführt wurde, charakterisiert durch sein Semicarbazon vom Smp. 194°.

Das Verhalten gegen Halogen, so gegenüber Brom, wurde von v. BAEYER (B. **27**, 1920) studiert. Gegen Brom zeigt sich das Caron ziemlich beständig, erst allmählich wird dieses Halogen aufgenommen, jedoch konnten kristallisierte Derivate nicht erhalten werden. In Berührung mit überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff wurde ein öliges Hydrobromid gewonnen, das mit Hydroxylamin bei 118—120° schmelzendes Hydrobromid des Dihydrocarvoxims gab, so daß demnach Rückbildung des Dihydrocarvons erfolgt war. — KONDAKOW und GORBUNOW (J. pr. II, **56**, 255) sind jedoch der Ansicht, daß diese Rückverwandlung in Dihydrocarvon nicht ohne weiteres feststeht, auch nicht, daß wirklich letzteres Keton vorliegt und nicht vielmehr ein Derivat des Carvenons z. T. vorhanden ist.

Über die Derivate des Carons, wie das aktive 3-Oxycaron usw. vgl. unter Dihydrocarvon.

Gegen wasseranlagernde und wasserabspaltende Reagentien zeigt sich das Caron sehr reaktionsfähig. Durch Säuren wird es zu Carvenon isomerisiert, wobei also der Dreiring aufgespalten wird und entweder direkt Carvenon gebildet wird oder erst Dihydrocarvon entsteht, welches seinerseits zu Carvenon isomerisiert wird. v. BAEYER (B. **29**, 6 und 15) zeigt, daß der Dreiring unter Wasseraufnahme gesprengt wird und daß die Wasserabspaltung unter Umständen nicht so schnell vor sich geht, sondern dabei das

p-Menthan-ol(8)-on(2)

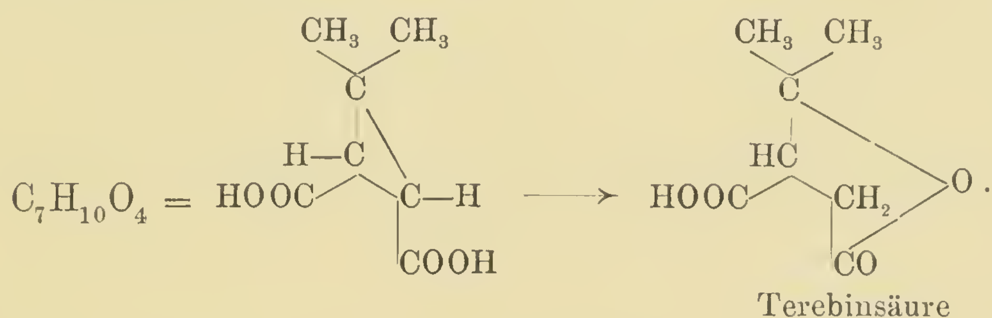


entsteht. Man erhält diese Verbindung, wenn man Caron mit verd. Schwefelsäure und soviel Alkohol, daß etwa die Hälfte derselben in Lösung geht, 5 Tage stehen läßt. Dieser Ketoalkohol geht durch Reduktion in das

Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ über, Smp. 112—113°; dieses ist identisch mit dem von HENRICH (B. **28**, 1589) aus dem Dihydrocarveol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Silberacetat gewonnenen Glykol. Das Semicarbazon des Ketoalkohols (aus Caron) schmolz bei 149°, während HENRICH für das Semicarbazon des Oxydationsproduktes des Glykols den Smp. 139° fand; wahrscheinlich liegen jedoch stereoisomere Semicarbazone vor.

Verhalten des Carons gegen Oxydationsmittel. v. BAEYER und IPATIEW (B. **29** [1896], 2797) oxydieren das Caron mit Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur nur schwierig (KONDAKOW und GORBUNOW, J. pr. II, **56**, 257 finden, daß sich das Caron ziemlich leicht durch $KMnO_4$ oxydieren läßt), und zwar verwenden sie auf 20 g Caron 140 g Kaliumpermanganat. Nach der Entfernung der Oxalsäure erstarrt zuerst die

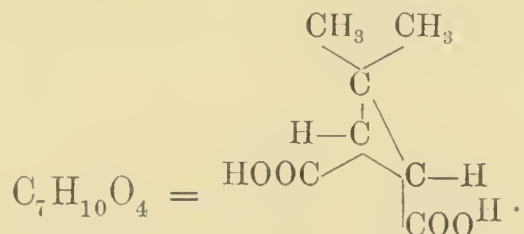
cis-Caronsäure



Terebinsäure

Diese Caronsäure läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zur Bildung einer einbasischen Säure scharf titrieren, dagegen nach BREDT (A. **292**, 83) bei — 2° titriert, gibt sie stimmende Werte für eine zweibasische Säure; Tafeln, Smp. 174—175°, in Äther schwerl., in Ligroin sehr schwerl. Das Ammoniumsalz kristallisiert in charakteristischen Nadeln. Das Anhydrid der cis-Caronsäure $C_7H_8O_3$ schmilzt bei 54—56°. Gesättigte Bromwasserstoffsäure lagert die cis-Caronsäure bei siebenstündigem Erhitzen auf 100° in Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ vom Smp. 172—174° um.

trans-Caronsäure



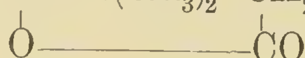
Ihr Ammoniumsalz ist in Alkohol sehr schwer lösl. im Gegensatz zum Salz der cis-Säure. Die Säure zeigt: Smp. 212°, Erstarrungspunkt 205°, sie liefert bis auf 245° erhitzt kein Anhydrid. Auch die trans-Säure läßt sich in Terebinsäure überführen.

Die Synthese der cis- und trans-Caronsäure wurde von PERKIN jun. und THORPE (Proc. 1897/98, Nr. **193**, 107; C. **1898**, I, 1292; Soc. **75**, 48; C. **1899**, I, 522) ausgeführt. 23 g Natrium, in 300 ccm Alkohol gelöst,

werden mit 113 g Cyanessigester und 129 g Dimethylacrylsäureester am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich in einer Ausbeute von 15% der α-Cyan-β,β-dimethylglutarsäureäthylester $COO \cdot C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ bildet, $Sdp._{30} = 190^0$; als Nebenprodukt entsteht dabei der saure Äthylester der α-Cyan-β,β-dimethylglutarsäure (60—70%) $COOH \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Der saure Ester wird bei der Destillation unter Bildung von γ-Cyan-β,β-dimethylbuttersäureäthylester $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ zersetzt; Sdp. 244°. Dieser Ester liefert mit konz. Salzsäure β,β-Dimethylglutarimid $(CH_3)_2C\langle{}^{CH_2 \cdot CO}_{CH_2 \cdot CO}\rangle NH$, Smp. 144°; hieraus entsteht β,β-Dimethylglutarsäure vom Smp. 101°; das Anhydrid dieser Säure $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$ liefert beim Behandeln mit PBr_5 und nach-



her mit Alkohol den α-Brom-β,β-dimethylglutarsäureäthylester $COO \cdot C_2H_5 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2\ CH_2 \cdot COOC_2H_5$, $Sdp._{20} = 181^0$. Als Nebenprodukt erhält man dabei den sauren α-Brom-β,β-dimethylglutarsäureäthylester $COOH \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, $Sdp._{35} = 240^0$. Durch Kochen dieses Esters mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wird das Lakton der α-Oxy-β,β-dimethylglutarsäure $COOH \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$ gebildet, Smp. 112°. Der

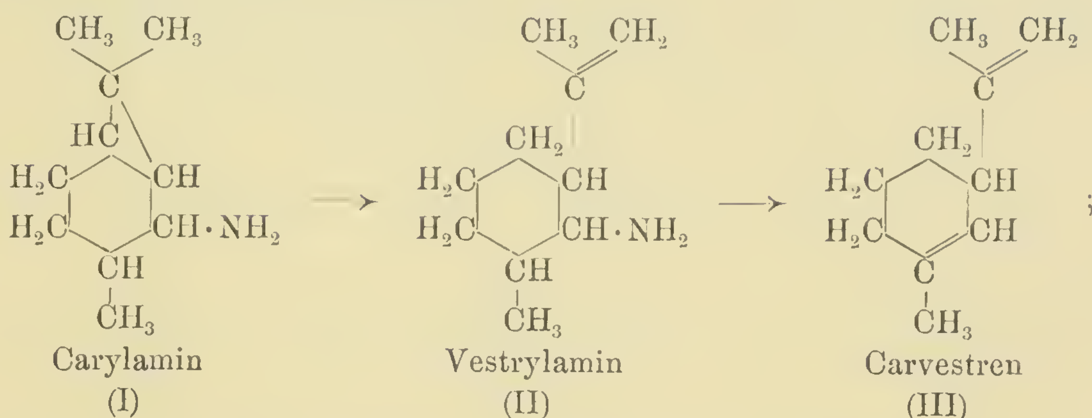


neutrale Ester liefert mit alkoholischem Kali unter gleichzeitiger Verseifung und Abspaltung von HBr ein Gemisch von trans-Caronsäure mit etwas Lakton der Oxydimethylglutarsäure und Spuren von cis-Caronsäure, während aus dem sauren Ester der Bromdimethylglutarsäure mit alkohol. Kali nur trans-Caronsäure entsteht. Die synthetisch gewonnene trans-Caronsäure ist identisch mit der von v. B. und J. gewonnenen trans-Caronsäure, Smp. 213°; die cis-Caronsäure schmilzt bei 176°, ihr Anhydrid bei 56° (über weiteres vgl. Originalarbeit). Das Ammoniumsalz der cis-Caronsäure löst sich in heißem Alkohol und wird durch Äther in schönen Nadeln gefällt, während das saure Ammoniumsalz der trans-Caronsäure in absolutem Alkohol unlöslich ist. Die Äthoxy-1-caronsäure bzw. Methoxy-1-caronsäure werden durch Einwirkung alkoholischer bzw. methylalkoholischer Kalilauge auf α,α-Dibrom-β,β-dimethylglutarsäureester erhalten.

Verhalten des Carons gegen Derivate des Stickstoffs (Hydroxylamin, Semicarbazid N_2O_3 usw.).

Caronoxim $C_{10}H_{16}NOH$ bildet nach v. B. (B. **27**, 1920, 3485) ein Öl. v. Baeyer (B. **28**, 640) berichtet, daß die flüssigen Oxime des d- und -Carons ein i-Caronoxim vom Smp. 77—79° liefern. Kondakow und lSchindelmeiser (J. pr. II, **68**, 112) finden für das aktive Caronoxim: $Sdp._{12} = 130—132^0$, $d_{20} = 1{,}018$, $n_D = 1{,}47955$, $[\alpha]_D = -255{,}65^0$. Durch Reduktion des Caronoxims (B. **27**, 3486) erhielt v. B. das

Carylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ (I)



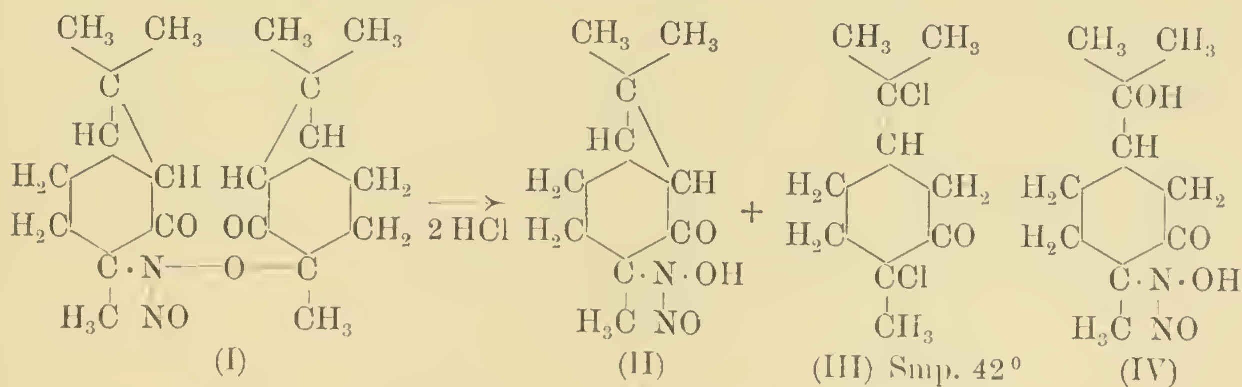
die freie Base besitzt keinen charakteristischen Geruch und ist gegen Permanganat beständig, dagegen verträgt das Chlorhydrat das Eindampfen auf dem Wasserbade nicht. Das Benzoylcarylamin $C_{10}H_{18}N \cdot COC_6H_5$ schmilzt bei 123°, mit Phenylsenföl entsteht aus dem Amin eine bei 145 bis 146° schmelzende kristallinische Verbindung. — Wird die alkoholische Lösung des Carylamins mit Salzsäure gesättigt, so gewinnt man nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade das Chlorhydrat des

Vestrylamins $C_{10}H_{17}NH_2$ (II), das sich gegen Kaliumpermanganat als unbeständig erweist. Durch trockne Destillation des Vestrylaminchlorhydrats entsteht das

inaktive Carvestren $C_{10}H_{16}$ (III), Sdp. 180—186°; es gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure intensive Sylvestrenreaktion (Blaufärbung). Vgl. zu der Überführung des Caronoxims in Carvestren: Kondakow und Schindelmeiser (J. pr. II, **68**, 105). Über die Eigenschaften und Reaktionen des Carvestrens, sowie seine Beziehungen zum Sylvestren siehe Bd. II unter diesen Molekülen.

Semicarbazon des Carons. v. Baeyer (B. **28**, 641) findet für das Semicarbazon des d- und l-Carons den Smp. 167—169°, für das des i-Carons den Smp. 178°.

d-Bisnitrosocaron $[C_{10}H_{15}(NO)O]_2$ (I)



v. Baeyer (B. **28**, 641) trägt 40 Tropfen Acetylchlorid in ein Gemisch von 20 g d-Caron und 15 g Isoamylnitrit innerhalb einer Stunde ein; Smp. 112—118°. Die inaktive Verbindung schmilzt bei 145°. Durch Behandlung des d-Bisnitrosocarons mit bei 0° mit HCl-Gas gesättigtem absolutem Alkohol erhält man die

Caronbisnitrosylsäure $C_{10}H_{15}O \cdot N_2O_2H$ (Formel II s. oben), Smp. zwischen 80 und 90° (B. **28**, 1596), und das aktive Dichlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}Cl_2O$ vom Smp. 42° (Formel III); inaktiv, Smp. 68—70°; das entsprechende aktive Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}Br_2O$ schmilzt bei 68—70°, während das inaktive bei 98—100° schmilzt. — Das Bisnitrosocaron gibt bei der Reduktion in alkohol. Lösung mittels 3 %igen Natriumamalgams das

Bisnitrin des Carons $(C_{10}H_{16}NO)_2$, Smp. 120—130°, das in verdünnten Mineralsäuren sehr leicht unter Zersetzung löslich ist; außerdem werden bei dieser Reaktion erhebliche Mengen von Caron zurückgebildet. —

Wenn man eine Lösung (B. **28**, 645, 1602) der Caronbisnitrosylsäure in Soda mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium behandelt, erhält man wiederum das Bisnitrosocaron. — Wird die Caronbisnitrosylsäure in alkoholischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, so erhält man die

8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure (Formel IV s. oben) $OH \cdot C_{10}H_{16}O \cdot N_2O_2H$ (v. Baeyer, B. **29**, 16), die bei 184° schmilzt.

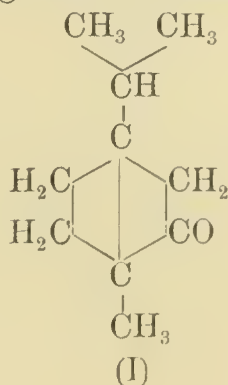
Die entsprechende 8-Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}BrO \cdot N_2O_2H$ wird aus der soeben beschriebenen Verbindung durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure erhalten; Smp. 130°. Diese Verbindung läßt sich wiederum leicht in die Caronbisnitrosylsäure mittels alkoholischen Kalis überführen.

Interessant ist das Bisnitrosocaron insofern noch, als es die erste Verbindung war, bei der v. Baeyer die Bisnitrosonatur derartiger Moleküle annahm und nachwies.

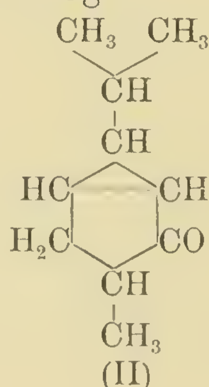
Reaktion des Carons mit Ferrocyan- und Ferricyanreagens geben v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 2694) an, indem mit ersterem Reagens ein amorphes Pulver, mit letzterem feine Nadeln entstehen.

Die **Identifizierung des Carons** geschieht zunächst durch fraktionierte Destillation im Vakuum, indem man die unter 15 mm Druck um 100° siedenden Anteile untersucht. Das Volumgewicht von 0,957 erscheint charakteristisch. Die aktiven Oxime des Carons bilden Öle, während das i-Caronoxim bei 77—79° schmilzt; die aktiven Semicarbazone schmelzen bei 169°, das inaktive Semicarbazon hat den Smp. 178°. Auch die Bildung der Caronsäuren (vgl. oben) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bestätigt die Anwesenheit von Caron.

Zur **Konstitution des Carons** ist zu bemerken, daß v. Baeyer (B. **27**, 1917) zuerst folgende Formel I in Betracht zog:

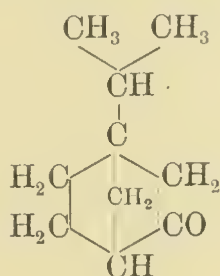


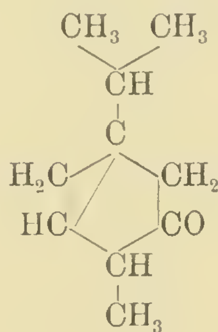
(I)

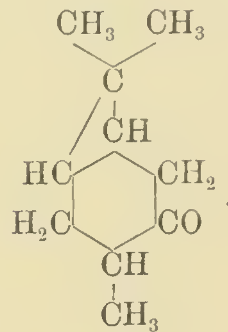


(II)

Diese Formel leitete v. B. aus seiner falschen Terpineol- bzw. Limonenformel her. Alsdann (B. **27**, 3485) glaubte v. B., daß Formel II den Verhältnissen besser Rechnung trage. Noch später (B. **28**, 1598) zieht v. B. folgende Formeln in Betracht:



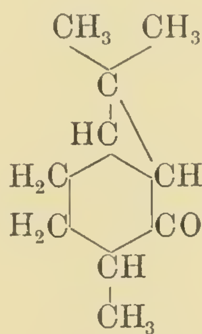




(III) (IV) (V)

Von diesen zuletzt angeführten drei Formeln erscheinen ihm jene mit dem Dreiring als ausgeschlossen und v. B. stellt nunmehr Formel III als die des Carons auf.

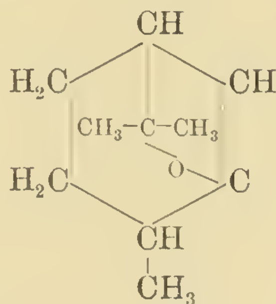
Wagner (Abhandlung, Warschau **1894**, 39) nimmt für das Caron die Formel



(VI)

an, unter Anschluß an die von ihm für das Limonen, Terpineol und Pinen aufgestellten Formeln.

Wagner (Ж. **28**, 95) glaubt alsdann, daß man ev. die Formel:



(VII)

in Betracht ziehen müsse, späterhin jedoch kommt er (C. **1898**, II, 474) auf seine erste Formel zurück (vgl. daselbst).

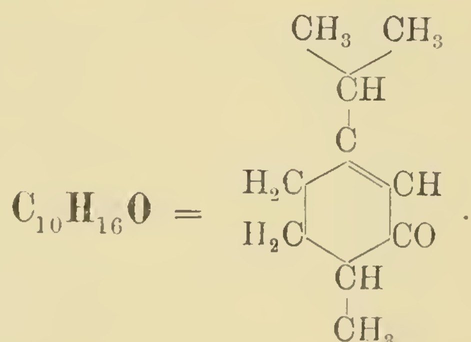
Um die Richtigkeit einer dieser 7 Formeln zu beweisen, müssen wir folgende Forderungen aufstellen: 1. das Caron ist ein gesättigtes, bicyklisches Keton, wie aus der Molekularrefraktion, Oxim-, Semicarbazonbildung, Verhalten gegen $KMnO_4$ usw. hervorgeht; 2. neben der CO-Gruppe steht keine

Methylengruppe, wie aus der Nichtbildung einer normalen Oxymethylenverbindung hervorgeht; 3. das Caron enthält einen dimethylierten Dreiring, wie die Synthese der Caronsäure von PERKIN bestätigt hat. Halten wir diese Forderungen mit obigen Formeln zusammen, so müssen unberücksichtigt bleiben die Formel VII, weil diese kein Keton darstellt, I und III, weil sie keinen Dreiring enthalten und II und IV, weil in ihnen kein dimethylierter Dreiring vorhanden ist und schließlich Formel V, weil neben dem CO eine Methylengruppe steht, somit bleibt für das Caron nur die zuerst von WAGNER aufgestellte Formel VI übrig. Auch gibt es keine zweite Formel, die den bisher bekannten Reaktionen gerecht wird, wobei natürlich vorausgesetzt wird, daß sich nicht noch Abänderungen in den Erklärungen der bisher bekannten Reaktionen ergeben.

Aus den geschichtlichen Daten über die Darstellung und Erforschung des Carons ergibt sich nach den gebrachten Mitteilungen, daß das Caron vollkommen der letzten Periode angehört, indem es erst 1894 dargestellt und bald darauf in seiner Konstitution aufgeklärt wurde.

Als das zweite Invertierungsprodukt des Dihydrocarvons erscheint das

Carvenon (Camphren, Carveol, Carvenol)



Auch das Carvenon ist in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden worden. Dargestellt wurde es von WALLACH (A. **277** [1893], 122), als er das bei 121—122° schmelzende Trioxyhexahydrocymol, aus Terpineol vom Smp. 35° durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten, mit verd. Schwefelsäure erwärmte, wobei neben wenig Cymol als Hauptprodukt ein Öl der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ entstand, das bei 231—233° siedete; die Konstitution dieser Verbindung wurde jedoch von ihm nicht erkannt. W. erhielt das Oxim und Dioxim.

W. nannte diesen Körper zuerst „Carveol“ (vgl. v. BAEYER, B. **27**, 1917 Anm.).

v. BAEYER (B. **27** [1894], 1920) gewann das Carveol WALLACHS, als er Caron längere Zeit auf Siedetemperatur erhitzte. Derselbe Forscher lagerte auch das Dihydrocarvon in „Carveol“ um, indem er ersteres in mit Eis gekühlte konz. Schwefelsäure eintropfen ließ. Sogar durch Behandlung des Oxims des Dihydrocarvons mit Säuren läßt sich die Invertierung in das Carvenon vornehmen.

Wagner (B. **27** [1894], 2273) spricht das „Carveol“ als ein ungesättigtes Keton an.

Wallach (A. **286**, 130) führt den Namen „Carvenon“ ein und zeigt, daß man das Dihydrocarvon durch Kochen am Rückflußkühler mit verd. Schwefelsäure glatt in Carvenon umwandeln kann und betont, daß das Carvenon sowohl seinen physikalischen, als auch seinen chemischen Eigenschaften nach ein Keton sei.

Kondakow und Gorbunow (Ж. **29**, 215) besprechen die Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon, indem sie es bei — 20° in petrolätherischer Lösung mit HBr behandeln. — In einer zweiten Abhandlung J. pr. II, **56**, 248; C. **1898**, I, 105) erörtern K. und G. denselben Fall der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon; vgl. auch Kondakow (J. pr. II, **60**, 257).

Brühl (B. **32**, 1222) bringt die physikalischen Daten des Carvenons.

Die älteste **Darstellung des Carvenons** geht vom Kampfer aus (vgl. diesen), indem Delalande (Institut **1839**, 399) durch einstündiges Erhitzen von Kampfer mit überschüssigem Vitriolöl ein bei 200° siedendes Öl erhielt. Chautard (C. r. **44**, 66) sah im Jahre 1856 dieses Öl als $C_8H_{12}O$ zusammengesetzt an und nannte es „Camphren“. Schwanert (A. **123**, 298) kam durch seine Untersuchung der Wahrheit schon etwas näher, gab dem „Camphren“ die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ und sah in ihm ein isomeres Phoron. Kachler (A. **164**, 79; **166**, 320) sprach das Camphren als keine selbständige Verbindung an. Armstrong und Kipping (Soc. **63**, 75) zeigten, daß der höhersiedende Bestandteil des „Camphrens“ 1, 3, 4-Acetyl-o-xylol sei. Bredt, Rochussen und Monheim (A. **314**, 374) stellten fest, daß sich aus dem niedriger siedenden Anteil, wenn man das „Camphren“ mit Phenol mischt, eine Molekularverbindung von konstantem $Sdp._{14}$ = 92° isolieren läßt, während Carvenon unter 14 mm Druck bei 110—111° siede. A. a. O., S. 376 wird alsdann über die Darstellung des Carvenons aus Kampfer berichtet. — Vgl. auch Bredt (Chem. Ztg. **22** [1898], 443).

Marsh und Gardner (Soc. **71**, 285; C. **1897**, I, 984; Proc. 1896/97, Nr. **181**, 137; C. **1897**, II, 303), sowie M. und Hartridge (C. **1891**, I, 984; Soc. **73**, 852; C. **1899**, I, 107) hatten auf die Dichlorkampfane aus Kampfer und PCl_5 konz. Schwefelsäure einwirken lassen (siehe über die Dichlorkampfane unter Kampfer) und dabei ebenfalls einen Körper $C_{10}H_{16}O$ erhalten, den sie als „Carvenol“ bezeichneten. Bredt, Rochussen und Mohnheim (a. a. O., S. 386) kommen auf diese Reaktion zurück und zeigen, daß im Carvenol ebenfalls Carvenon vorliegt.

Tiemann und Semmler (B. **31** [1899], 2889) folgern alsdann aus den Oxydationsprodukten mit Kaliumpermanganat die Formel des Carvenons.

Klages und Kraith (B. **32**, 2550) kommen auf den Abbau des Carvenons mittels Einwirkung von PCl_5 usw. zurück und bestätigen die Formel von T. und S. Klages (B. **32**, 1516) stellt das Carvenon aus Dihydrocarvon dar, indem er gleiche Teile Dihydrocarvon und wasserfreie Ameisensäure 3—4 Stunden lang am Rückflußkühler kocht.

Um Wiederholungen zu vermeiden, wird auf die übrigen Arbeiten gelegentlich der Besprechung der physikalischen und chemischen Reaktionen des Carvenons ausführlich eingegangen werden.

Zur **Isolierung des Carvenons** aus dem nach einer der angegebenen Methoden gewonnenen Rohcarvenon läßt sich fraktionierte Destillation verwenden; die bei 230—231° übergehenden Anteile müssen sodann durch das Oxim hindurch gereinigt werden.

Physik. Eig. des Carvenons. WALLACH (A. **277**, 127): für Carvenon (aus Dihydroxyterpineol) aus dem Oxim vom Smp. 91° regeneriert: Sdp. 235—237°, d_{21} = 0,928, n_D = 1,4839, M.R. = 46,85 (ber. für Keton $C_{10}H_{16}O|^{=}$ = 45,82).

WALLACH (A. **286**, 130) für Carvenon aus Dihydrocarvon: Sdp. 233°, d_{19} = 0,926, n_D = 1,48265.

KONDAKOW und GORBUNOW (J. pr. II, **56** [1897], 253) für Carvenon aus Dihydrocarvon und HBr: Sdp. 232—233°, $d_{20/20}$ = 0,921, n_D = 1,47664.

KONDAKOW und LUTSCHININ (J. pr. II, **60** [1899], 261) für Carvenon aus Dihydrocarvon und HBr: Sdp. 231—233°, $Sdp._{10}$ = 101—103°.

BRÜHL (B. **32**, 1222) beobachtet für Carvenon (aus dem Semicarbazon): $Sdp._{27}$ = 121°, $d_{20/4}$ = 0,9263, n_D = 1,48377, M.R. = 46,89 (ber. für Keton $C_{10}H_{16}O|^{=}$ = 45,82).

WALLACH (B. **28**, 1961) für Carvenon aus α-Semicarbazon:

Sdp. 232—233°, d_{19} = 0,928, n_D = 1,48294, M.R. = 46,77,

für Carvenon aus β-Semicarbazon:

Sdp. 232—233°, d_{20} = 0,927, n_D = 1,48217, M.R. = 46,76,

(ber. für Keton $C_{10}H_{16}O|^{=}$ = 45,82).

KLAGES (B. **32**, 1519) für Carvenon aus Dihydrocarvon und Ameisensäure: Sdp. 232°, d_{18} = 0,923.

BREDT, ROCHUSSEN u. MOHNHEIM (A. **314**, 379) für Carvenon aus Kampfer und Schwefelsäure: $Sdp._{14}$ = 110—111°, $Sdp._{747}$ = 235—236°, d_{17} = 0,932; für Carvenon (a. a. O., S. 387) aus Dichlorkampfan: $Sdp._{14}$ = 111—112°.

Über das kryoskopische Verhalten vgl. BILTZ (Ph. Ch. **27**, 535). — Über die Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE (B. **30**, 957; Ph. Ch. **23**, 310) und LOEWE (Annal. der Physik **66**, 398).

In physikalischer Hinsicht ist die hohe Molekularrefraktion des Carvenons — sie ergibt fast ein Inkrement von 1,0 — auffallend; es steht deshalb auf einer Stufe mit dem Carvotanaceton, Isothujon, Menthenon, kurzum mit allen α, β-ungesättigten Ketonen, die sich alle durch eine hohe Molekularrefraktion auszeichnen. Aus der hohen Molekularrefraktion könnte man folgern, daß ev. ein zweifach ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{16}O$ vorliege, also die Enolform des Carvenons, jedoch ist eine derartige Annahme nicht nötig, wenn wir in Betracht ziehen, daß die Atomrefraktionen abgeleitet sind aus den am meisten verbreiteten Molekülen mit geringem Lichtzerstreuungsvermögen; würden sie von Substanzen wie Carvenon usw. hergeleitet sein, so würden sich andere Werte für die Atomrefraktionen ergeben haben. Das ganze chemische Verhalten spricht für die Ketonatur des Carvenons und auch die physikalischen Daten sind

unter den angegebenen Gesichtspunkten mit den bisherigen Erfahrungen in Einklang zu bringen.

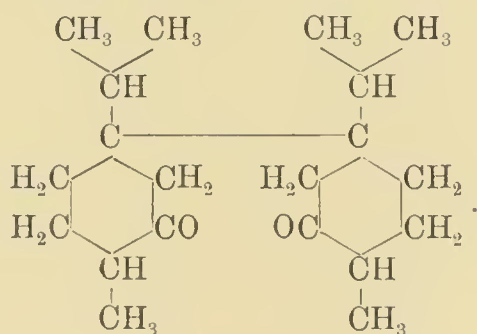
Physiol. Eig. des Carvenons. Das Carvenon ist in seinem Geruch dem Carvon ähnlich.

Chem. Eig. des Carvenons. Das Carvenon erscheint als das Endprodukt sehr vieler Reaktionen, und zwar besonders von invertierend wirkenden Reagentien auf andere Ketone; so wird es, wie wir sahen, aus dem Kampfer, Dihydrocarvon, Caron usw. gewonnen; auch aus Glykolen bzw. Glycerinen (Dioxydihydroterpineol) usw. ist es durch Einwirkung von Säuren zu erhalten. Dagegen entsteht es nicht aus dem Tanaceton — wenigstens nicht in bisher nachweisbarer Menge —, sondern dieses liefert Isothujon, ein Beweis dafür, daß im Tanaceton C_8 nicht an der Ringbildung beteiligt sein kann.

Durch Reduktion des Carvenons entsteht das

Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$: Sdp. 218—220°, $d_{22} = 0{,}904$, $n_D = 1{,}4636$, W. (A. **277**, 130). Durch Oxydation des Tetrahydrocarveols mit Chromsäure erhält man das Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$: Sdp. 220—221°, $d_{20} = 0{,}904$, $n_D = 1{,}45539$; dieses verbindet sich mit Bisulfit. Über die weiteren Eigenschaften des Tetrahydrocarveols und Tetrahydrocarvons vgl. unter Carvon.

Gelegentlich ihrer Untersuchung „Zur Kenntnis der Reduktion α,β-ungesättigter Ketone" berichten Harries und Kaiser (B. **32**, 1320) auch über die Reduktion des Carvenons mittels Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung; sie erhalten dabei ein Gemenge dimolekularer Produkte, ebenso bei der Reduktion mittels Aluminiumamalgam, wobei eine dem Dicarvelon aus Carvon entsprechende Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$ entsteht, vielleicht von folgender Konstitution:



Bei dieser Art der Reduktion wird demnach die Ketogruppe nicht reduziert, sondern die doppelte Bindung unter gleichzeitiger Verkuppelung von entsprechenden Kohlenstoffatomen zweier Moleküle, analog der Pinakonbildung bei der Reduktion von Ketonen.

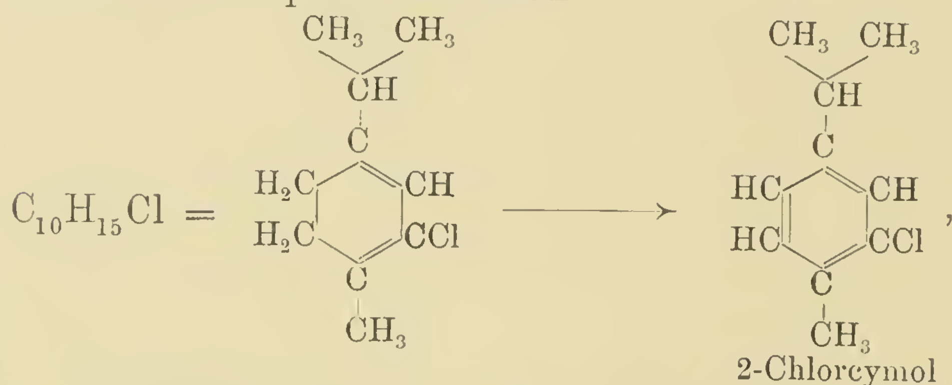
Gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren erweist sich das Carvenon als ungesättigte Verbindung, jedoch ist es bisher nicht gelungen, kristallisierte Derivate zu erhalten.

Kondakow und Gorbunow (J. pr. II, **56**, 254) finden, daß Carvenon mit Bromwasserstoff-Eisessig nur sehr wenig Bromprodukt liefert selbst beim Stehen der Reagentien eine ganze Woche hindurch; dieses Bromprodukt siedet unter 10 mm Druck bei 115—154°. Danach verbindet

sich das Carvenon äußerst schwer mit HBr. K. und G. glauben, daß dieses Bromprodukt identisch ist mit dem aus Caron und Dihydrocarvon gewonnenen. Späterhin studieren Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **60**, 268) die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Carvenon, indem sie zuerst Carvenon bei Zimmertemperatur mit bei -10^0 gesättigter Salzsäure behandeln; nach 24 Stunden war das Carvenon noch unverändert. Alsdann wurde das Carvenon mit Chlorwasserstoff-Eisessig in Reaktion gebracht, aber selbst nach 3 Tagen war das Carvenon noch nicht vollständig in Reaktion getreten. Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß die neben der CO-Gruppe stehende doppelte Bindung außerordentlich schwer mit Halogenwasserstoffsäuren reagiert.

Die Einwirkung von PCl_5 auf Carvenon studieren Klages u. Kraith (B. **32**, 2559). Bei dieser Reaktion wird zweifellos primär das Dichlorid gebildet, jedoch zerfällt es sofort in das

2-Chlor-$\Delta^{1,3}$-p-menthadiën



2-Chlorcymol

$Sdp._{16} = 105^0$, Sdp. unter gewöhnl. Druck $207-208^0$, $d_{20} = 1{,}023$, $n_D = 1{,}51620$, M.R. = 50,403 (ber. für $C_{10}H_{15}Cl|^{\overline{2}} = 50{,}187$). Beim Behandeln mit 90%iger Schwefelsäure bildet sich aus dem Chlorid das Carvenon zurück. — Das Monobrom-2-chlor-p-menthadiën $C_{10}H_{14}ClBr$ entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. des 2-Chlormenthadiëns; beim Destillieren mit Chinolin gibt das Bromderivat ohne weiteres 2-Chlor-p-cymol (Formel siehe oben). — Auch Marsh und Hartridge (Soc. **71**, 285; **73**, 852) hatten aus ihrem Carvenon bereits 2-Chlorcymol gewonnen. — Dasselbe Chlorid gewinnen K. und K. aus dem Dihydrocarvon bei der Behandlung mit PCl_5, woraus hervorgeht, daß dabei das Dihydrocarvon in Carvenon umgelagert werden muß. Dieses Chlorid aus dem Dihydrocarvon zeigte: $Sdp._{16} = 105-106^0$, unter gewöhnlichem Druck Sdp. = 208^0, $d_{18} = 1{,}025$, $n_D = 1{,}51622$.

Gegen Wasseranlagerungs- und -abspaltungsmittel erweist sich das Carvenon als sehr beständig. Schwanert (A. **123**, 306) gibt an, daß es ihm gelungen sei, aus dem „Camphren" einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, den er zwar zu C_9H_{12} zusammengesetzt ansieht, der aber zweifellos Cymol $C_{10}H_{14}$ war. Marsh und Hartridge (Soc. **73** [1898], 856) erhalten aus ihrem „Carvenol" ebenfalls Cymol. Bredt (A. **314**, 382) bringt den exakten Nachweis, daß sowohl das Carvon-Carvenon, als auch das Kampfer-Carvenon mit P_2O_5 behandelt p-Cymol liefern.

Verhalten des Carvenons gegen Oxydationsmittel. Das Carvenon läßt sich nach Wallach mittels Eisenchlorid in Carvacrol über-

führen (W., A. **286**, 134). BREDT (A. **314**, 380) stellt mit dem Kampfer-Carvenon dieselben Versuche an und erhält ebenfalls Carvacrol.

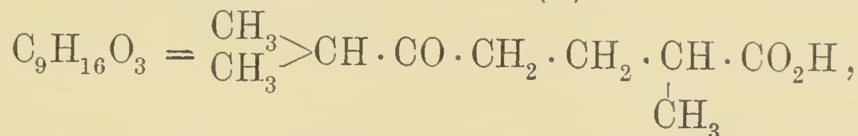
Durch Oxydation des Carvenons mit $KMnO_4$ klärten TIEMANN und SEMMLER (B. **31**, 2889) die Konstitution des Carvenons auf. Es sei vorweg erwähnt, daß KACHLER (A. **164**, 85) bei der Oxydation des „Camphrens" (unreines Carvenon) eine Säure $C_6H_{10}O_4$ erhielt, die er anfangs für Adipinsäure ansah, alsdann aber als verschieden von dieser erkannte (vgl. Kampfer).

ARMSTRONG und KIPPING (Soc. **63** [1893], 97) erhielten bei der Oxydation des niedrig siedenden Anteils des „Camphrens" mit $KMnO_4$ α-Methylglutarsäure, die WISLICENUS und LIMPACH (A. **192**, 134) auf synthetischem Wege gewonnen hatten.

T. und S. oxydierten das Carvenon mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung (3 Atome O); sie erhielten hierbei ein Gemenge von Säuren, das durch fraktionierte Neutralisation mit Sodalösung getrennt wurde; aus dem ersten Sodaauszug, der die stärksten Säuren bindet, erhält man durch Neutralisation mit Kalilauge und Versetzen der Lösung mit Kupferacetat unter Kochen das unlösliche Kupfersalz der

α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$, Smp. 77—78°, $Sdp._{22} = 214—215°$. Der zweite Sodaauszug enthält in der Regel noch ein Gemisch von Säuren. In den dritten Sodaauszug gehen dagegen nur die schwächsten Säuren, unter ihnen die

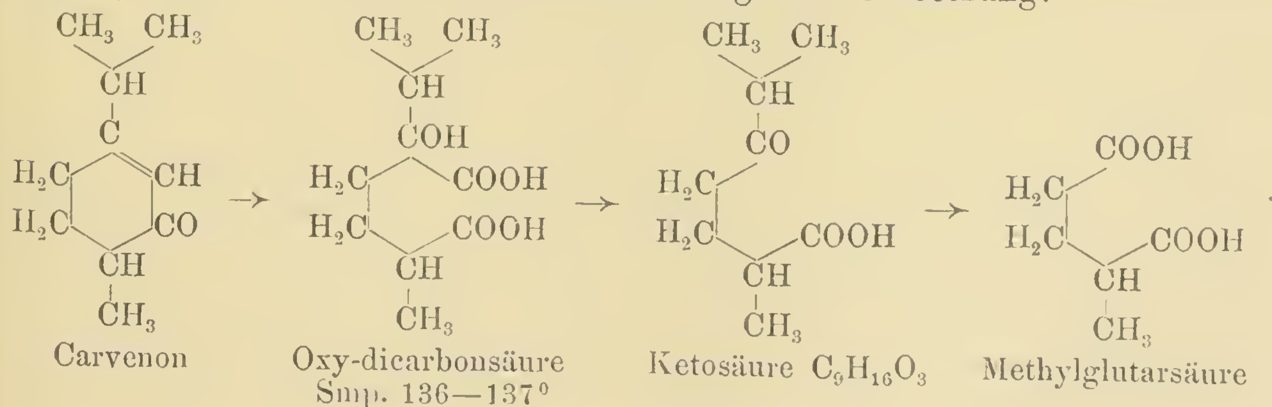
Dimethyl-2,6-heptanon-5-säure-(1)



$$C_9H_{16}O_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2H,$$

$Sdp._{14} = 166—168°$, $d_{20} = 1{,}0214$, $n_D = 1{,}4488$, M.R. = 45,17 (ber. für Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ = 45,50); sie gibt eine Ketoximsäure $C_9H_{16}O_2:NOH$ vom Smp. 67—68° und liefert bei weiterer Oxydation glatt Aceton und α-Methylglutarsäure. — Das Hauptprodukt der Oxydation des Carvenons ist jedoch eine Säure, die das oben erwähnte, wasserlösliche Kupfersalz gibt; diese Säure ist die

Dimethyl-2,6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5 (α-Oxy-α-isopropyl-α'-methyladipinsäure) $C_{10}H_{18}O_5$, Smp. 136—137°; sie ist zweibasisch und liefert beim Erhitzen eine Laktonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ vom Smp. 100°; bei gelinder Oxydation geht die Säure $C_{10}H_{18}O_5$ in oben erwähnte Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ über. — Wir haben demnach folgende Umsetzung:

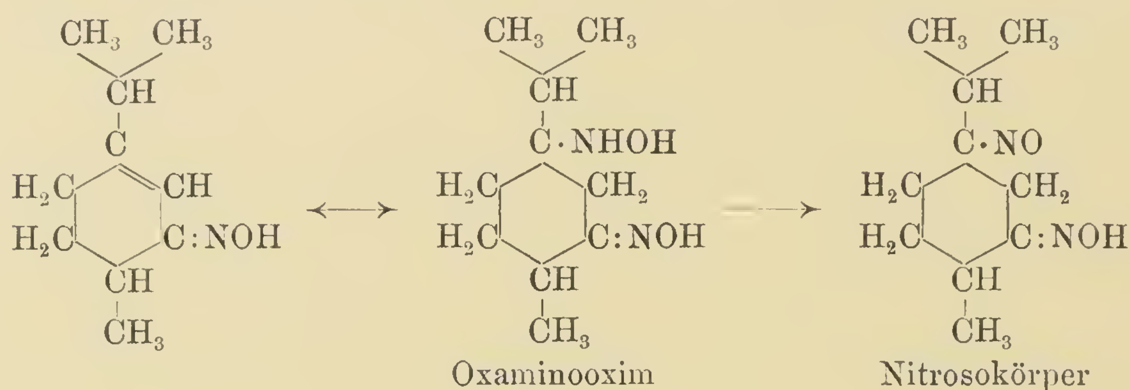


Carvenon — Oxy-dicarbonsäure Smp. 136—137° — Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ — Methylglutarsäure

Verhalten des Carvenons gegen Stickstoffderivate (Hydroxylamin, Semicarbazid, salpetrige Säure usw.).

Das Carvenon liefert ein normales Oxim $C_{10}H_{16}:NOH$, außerdem ein Additionsprodukt, das durch Addition von NH_2OH an dieses normale Oxim entsteht.

Carvenonoxim $C_{10}H_{16}:NOH$ =



Oxaminooxim Nitrosokörper

Wallach (A. **277**, 125; **286**, 130) stellt das Carvenonoxim vom Smp. 91 bis 92° dar, indem er das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Carvenon mit Wasserdampf destilliert, wobei nur das Monoxim übergeht usw. (vgl. auch Bredt, A. **314**, 380): Smp. 90—91°. Dasselbe Oxim erhält man auch nach v. Baeyer (B. **27**, 1921), wenn man auf das Dihydrocarvonoxim Eisessig-Bromwasserstoff einwirken läßt und das entstehende Hydrobromid mit alkohol. Kali behandelt. — Das Oxim des Carvenons entsteht sicherlich noch häufiger als bisher beobachtet ist durch Umlagerung aus Oximen von dem Carvenon isomeren Ketonen, die sich in letzteres überführen lassen.

Das Carvenonoxaminooxim $C_{10}H_{20}O_2N_2$ (Formel vgl. oben). W. (A. **277**, 124; **286**, 130) läßt Hydroxylamin im Überschuß auf Carvenon einwirken und erhält dabei ein Gemisch eines Monoxims und „Dioxims" $C_{10}H_{20}O_2N_2$, das durch Wasserdampfdestillation getrennt werden kann, da letztere Verbindung nicht flüchtig ist. Das „Dioxim" erhält W. auch durch Behandlung des Monoxims mit Hydroxylamin. Dasselbe Produkt entsteht nach Harries (B. **31**, 2896) aus Carvenon und einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung usw.: Smp. 163°, bei schnellerem Erhitzen 167—168°. Bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in verdünnt alkoholischer Lösung entsteht ein Nitrosokörper (Formel s. oben) aus dem Carvenonoxaminooxim, welcher die Lösung prächtig blau färbt. — Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure spaltet das Oxaminooxim leicht das angelagerte Molekül Hydroxylamin ab und bildet das normale Oxim.

Die Semicarbazone des Carvenons $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ erhält Wallach (B. **28** [1895], 1960) in verschiedenen Modifikationen, nachdem v. Baeyer (B. **27**, 1923; **28**, 1592) schon früher den Smp. des Semicarbazons aus Carvenon zu 203—205° angegeben hatte. Die α-Mod. des Semicarbazons schmilzt nach W. bei 200—201°; sie ist in Methylalkohol sehr schwer lösl. und krist. in kleinen Blättchen. Die β-Mod. schmilzt bei 153—154°; sie ist leichter löslich und bildet dicke Prismen. Schließ-

lich gibt W. an, daß er zuweilen das Auftreten anders gestalteter, mehr gestreckter Kristalle beobachtet habe, welche bei 163—165° schmolzen. Sowohl das α-, als auch das β-Semicarbazon liefern dasselbe Carvenon zurück. Vgl. Marsh und Hartridge (Soc. **73**, 852) und Bredt (A. **314**, 387), die den Smp. zu 201—202° angeben. — Man erkennt demnach, daß je nach der Darstellungsart bald das eine, bald das andere Semicarbazon erhalten wird.

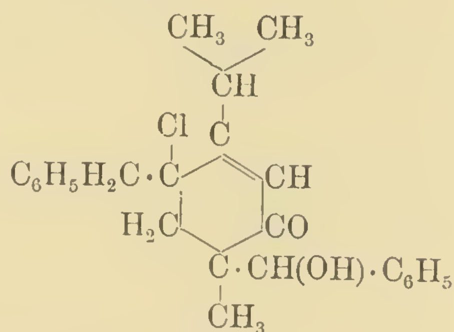
Bisnitroso-carvenon $(C_{10}H_{15}O \cdot NO)_2$ wird nach v. Baeyer (B. **28**, 646) erhalten, wenn man 7 g Carvenon mit 5 g Amylnitrit und 10 Tropfen starker Salzsäure versetzt usw.; Smp. 133°. Wahrscheinlich liegt auch hier eine Bisnitrosoverbindung vor (vgl. Caron, Dihydrocarvon usw.); ev. ist die Nitroso- usw.-Gruppe an C_1 gebunden.

Über die Nitrierung des Carvenons vgl. Konowalow (Ж. **35** [1903], 903; C. **1904**, I, 282); K. findet, daß das Carvenon bei der Einwirkung von Salpetersäure unter Bildung von Nitroprodukten reagiert und daß eine Isomerisierung dabei nicht beobachtet wird.

Mit Ferrocyanreagens bildet das Carvenon Häute, mit Ferricyanreagens Nädelchen (v. Baeyer und Villiger, B. **34**, 2697).

Verhalten des Carvenons gegen organische Moleküle. Kondensation mit Benzaldehyd; Benzylidencarvon $C_{24}H_{26}O_2$ (Formel s. unten). W. (A. **305**, 270) findet, daß Carvenon und Benzaldehyd durch trocknes Salzsäuregas unter Eiskühlung kondensiert werden, und zwar entsteht hierbei ein HCl-Additionsprodukt $C_{24}H_{26}O_2 \cdot HCl$ vom Smp. 197°, so daß folgender Reaktionsverlauf eintritt:

$C_{10}H_{16}O + 2\,C_6H_5COH + HCl = H_2O + C_{24}H_{26}O_2 \cdot HCl$, also eine ähnliche Reaktion wie sie beim Tetrahydrocarvon stattgefunden hat. Die Salzsäure ist ziemlich fest gebunden, so daß erst durch $^3/_4$ stündiges Erhitzen des Produktes im Vakuum bis zum Schmelzen und Destillieren ein Produkt $C_{24}H_{26}O_2$ vom Smp. 170—171° erhalten wird, das aber durch Salzsäureaddition nicht wieder in das ursprüngliche Chlorid übergeführt werden konnte. — Nach meiner Meinung dürfte in dem Hydrochlorid ev. folgende Verbindung vorliegen:



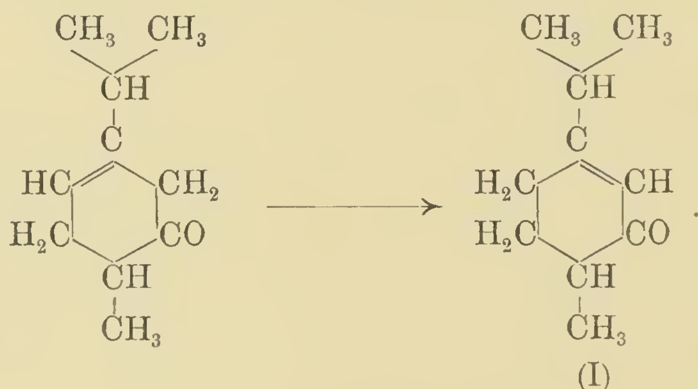
Spaltet man aus dieser Verbindung Salzsäure ab, so entsteht ein konjugiertes System von zwei doppelten Bindungen, die unter HCl-Anlagerung die ursprüngliche Verbindung nicht zurückbilden können.

Identifizierung des Carvenons. Von den um 230—235° übergehenden Anteilen werden die physikalischen Daten bestimmt; der hohe Siedepunkt im Zusammenhang mit dem Volumgewicht und dem Brechungs-

exponenten deuten ev. auf Carvenon hin. Charakteristische Verbindungen des Carvenons sind einmal das Oxim vom Smp. 91—92° — man achte auf die ähnlich schmelzenden Oxime des i-Carvotanacetons, i-Carvons und des aktiven Dihydrocarvons —. Ferner bildet aber das Carvenon das bei ca. 167—168° schmelzende Oxaminooxim. Das α-Semicarbazon des Carvenons schmilzt bei ca. 202°, während das weniger charakteristische β-Semicarbazon bei 153—154° schmilzt. Am ehesten könnte das Carvenon mit dem Carvotanaceton und mit dem Isothujon verwechselt werden, aber das Oxaminooxim des Carvotanacetons schmilzt bei 95—97° und das Oxim des Isothujons schmilzt bei 119°.

Die **Konstitution des Carvenons** war anfangs, nachdem WALLACH die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ (A. **277** [1893], 122) festgestellt hatte, strittig; W. hatte das Carvenon aus einem dreiwertigen Alkohol durch Wasserabspaltung gewonnen und glaubte anfänglich, daß ein Alkohol vorliege, den er Carveol nannte. Mit dieser Auffassung als Alkohol stimmte die Molekularrefraktion besser überein, jedoch sprachen die Oximbildung usw. mehr für ein Keton, wenn sich auch zweifellos aus der Enolform sehr leicht bei derartigen Reaktionen die Ketoform bilden könnte.

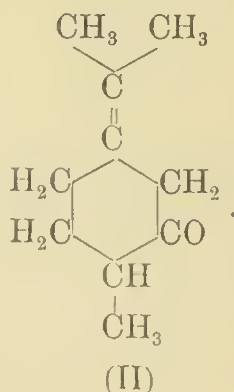
WAGNER (B. **27** [1894], 2273) spricht das Carvenon für ein ungesättigtes Keton an. — v. BAEYER (B. **28** [1895], 1591) ist der Ansicht, daß das Dihydrocarvon zum Carvenon in folgendem Verhältnis steht:



Aus der falschen Dihydrocarvonformel wird die heute als richtig angenommene Carvenonformel abgeleitet.

Gegen diese Beziehung des Dihydrocarvons zum Carvenon wandte sich auch alsbald WALLACH (B. **28**, 1966). — Formel I wurde also nicht als bewiesen angesehen.

BREDT (Chem. Ztg. **22** [1898], 443) folgerte aus dem Oxydationsergebnis, das zur α-Methylglutarsäure führte, außer Formel I noch folgende Formel:



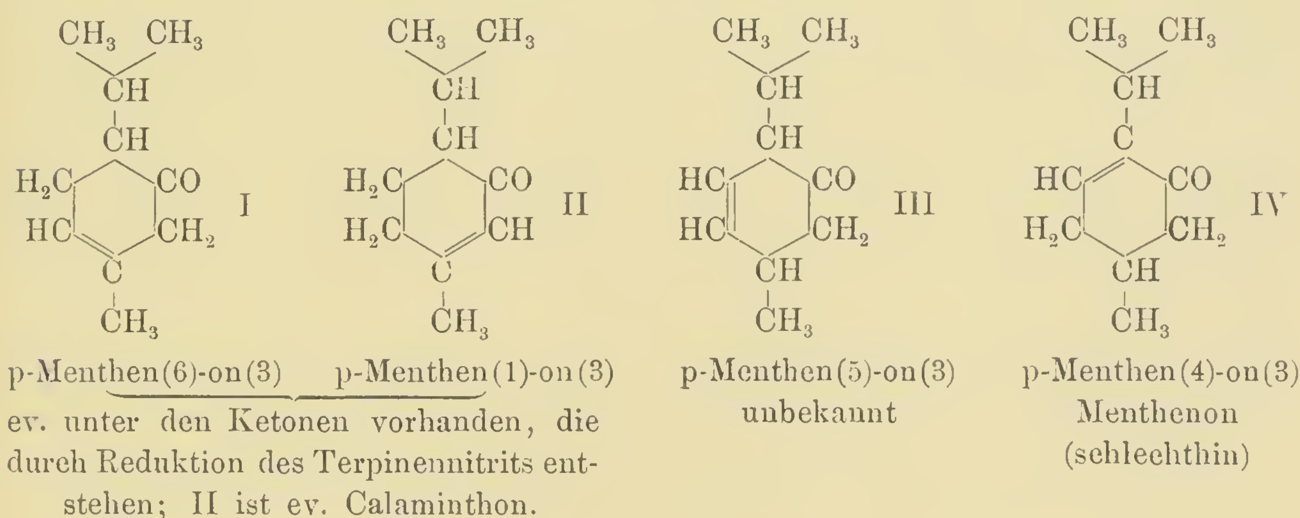
Tiemann und Semmler (B. **31** [1898], 2889) brachten alsdann den unumstößlichen Beweis für Konstitutionsformel I.

Siehe Tabelle „Dihydrocarvon, Caron und Carvenon" S. 664 und 665.

β_2) Hydriert-monocyklische, einfach ungesättigte Ketone der Menthonreihe. (p-Menthen-one[3]).

Die hierher gehörigen Ketone können die doppelte Bindung ebenfalls entweder innerhalb oder außerhalb des Ringes haben. Es liegen folgende Möglichkeiten vor:

innerhalb des Ringes:

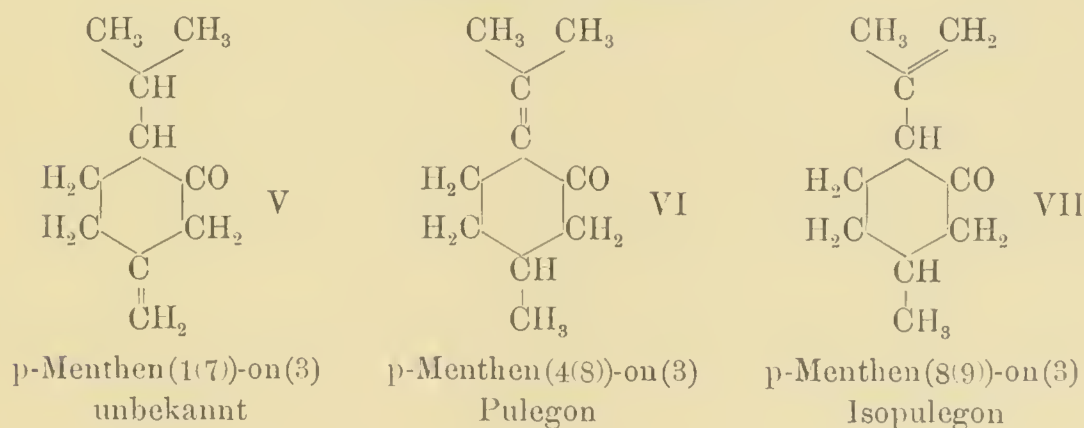


p-Menthen(6)-on(3) — p-Menthen(1)-on(3): ev. unter den Ketonen vorhanden, die durch Reduktion des Terpinennitrits entstehen; II ist ev. Calaminthon.

p-Menthen(5)-on(3) unbekannt

p-Menthen(4)-on(3) Menthenon (schlechthin)

außerhalb des Ringes:



p-Menthen(1(7))-on(3) unbekannt

p-Menthen(4(8))-on(3) Pulegon

p-Menthen(8(9))-on(3) Isopulegon

Von diesen sämtlichen sieben Menthenonen ist mit Sicherheit als Bestandteil ätherischer Öle bisher nur das Pulegon aufgefunden worden; es ist jedoch leicht möglich, daß sich das Isopulegon sowohl in pulegon-, als auch citronellalhaltigen Ölen findet. Über das Isopulegon vgl. das Citronellal (Bd. I, S. 595). Ebenso müssen die Eigenschaften der beiden Ketone, die man bei der Reduktion des Terpinennitrits erhält, unter Terpinen (Bd. II, S. 424) verglichen werden. Das Keton $C_{10}H_{16}O$, welches

schlechthin Menthenon genannt wird, ist unter Menthol erörtert worden (vgl. Bd. III, S. 44).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß dem Calaminthon $C_{10}H_{16}O$ Konstitution II zukommt; aus diesem Grunde soll es an dieser Stelle Erwähnung finden.

---

296. Calaminthon $C_{10}H_{16}O$ = p-Menthen-Δ^1-on (3).

Vorkommen, Isolierung usw. GENVRESSE und VERRIER (Chem. Ztg. **26** [1902], 501), sowie GENVRESSE und CHABLAY (Chem. Ztg. **27** [1903], 193), ferner G. und CH. (C. r. **136**, 387; C. **1903**, I, 713) beschäftigen sich mit der chem. Untersuchung des ätherischen Öles von *Calamintha Nepeta*, das in Südfrankreich Majoranöl genannt wird; dieses Majoranöl ist jedoch nicht mit dem Öl identisch, welches aus *Origanum Majorana* L. gewonnen wird. Zur Trennung der einzelnen Bestandteile wurde fraktionierte Destillation angewandt; das Rohöl zeigte: $d_{16} = 0{,}904$, $\alpha_D = 18^0\,39'$ (Chloroforml.), erinnert im Geruch etwas an Mentha. Bei der fraktionierten Destillation gingen 12,2 % von 160—200° über, wenig von 200—210°, und 72 % von 210—225°. In den ersten Anteilen wurde l-Pinen nachgewiesen, in den von 210—220° siedenden Anteilen ein neues Keton, welches Calaminthon genannt wurde; in dem zuletzt destillierenden wurde Pulegon konstatiert. Das Pinen wurde durch das Nitrosochlorid nachgewiesen. — Zur Abscheidung des Calaminthons wurden die von 210—220° siedenden Anteile mit Hydroxylamin behandelt.

Physik. Eig. des Calaminthons. $Sdp._{745} = 208—209^0$, $d_{20} = 0{,}930$, $\alpha_D = 11^0\,10'$ (Chloroforml.), M. R. = 45,385 (ber. für Keton $C_{10}H_{16}O$ = 45,56).

Chem. Eig. des Calaminthons. Das Calaminthon läßt sich durch Reduktion überführen in

Menthol $C_{10}H_{20}O$, jedoch konnten nur ein einziges Mal Kristalle vom Smp. 42° gewonnen werden, in den übrigen Fällen blieb das Produkt flüssig, siedete jedoch bei 208°, lieferte bei der Oxydation ein Menthon, dessen Oxim bei 58° schmolz, und das keine Schmelzpunkterniedrigung mit Menthonoxim gab.

Gegen Halogene, z. B. gegen Brom, erwies sich das Calaminthon ungesättigt: „Elle se combine au brome molécule à molécule sans dégager d'acide bromhydrique.“

Oxydationsprodukte aus dem Calaminthon liegen noch nicht vor.

Das Calaminthonoxim $C_{10}H_{16}$:NOH kristallisierte in weißen Nadeln, die von 88—89° schmelzen, $\alpha_D = -6^0\,7'$ (Chloroforml.); es lieferte mit trocknem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ein Chlorhydrat vom Smp. 165°.

Das Semicarbazon des Calaminthons $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$ schmolz bei 165° und war etwas gelb gefärbt.

Identifizieren läßt sich das Calaminthon nach G. und V. durch den niedrigen Sdp. von 208—209°, sowie das für ein einfach ungesättigtes

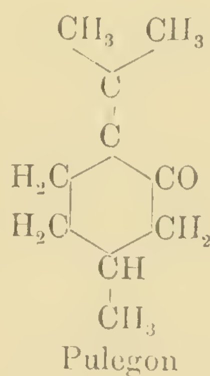
monocyklisches Keton verhältnismäßig hohe Volumgewicht (0,930); besonders charakteristisch dürfte das Oxim vom Smp. 88—89° und das Semicarbazon vom Smp. 165° sein. Man beachte jedoch, daß es äußerst schwer sein dürfte, das Calaminthon von beigemengtem Pulegon und Menthon zu trennen.

Zur **Konstitution** bemerken G. und CH.: „La formule de constitution de la calaminthone se trouve donc en partie déterminée; reste à fixer la position de la double liaison.“ Sollte wirklich das Calaminthonoxim ein einheitliches Oxim sein und nicht vielleicht nicht ganz reine Verbindungen vorliegen, so ist nur eine Möglichkeit, daß nämlich dem Calaminthon die oben angegebene Konstitution eines p-Menthen-Δ^1-ons(3) zukommt, da es durch Natrium und Alkohol reduziert wird, also die doppelte Bindung der CO-Gruppe benachbart stehen muß. Die beiden übrigen hier noch in Betracht kommenden Formeln, jene des Menthenons, welches schlechthin so genannt wird, p-Menthen-Δ^4-ons(3), und des Pulegons fallen weg, da das Calaminthon nach den vorliegenden Angaben mit diesen beiden Verbindungen nicht identisch ist. Weitere Versuche müssen über die Einheitlichkeit usw. des Calaminthons entscheiden (vgl. auch die Ketone, die aus dem Terpinennitrit durch Reduktion entstehen). Man muß ferner im Auge behalten, daß bei der Regenerierung Verschiebung der doppelten Bindung statthaben kann, so daß das regenerierte Calaminthon nicht identisch zu sein braucht mit dem ursprünglichen Calaminthon. Die Eigenschaften der Produkte vor und nach der Regenerierung müssen noch scharf verglichen werden. —

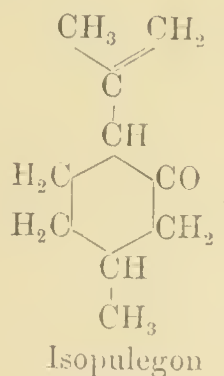
Während der Drucklegung dieses Werkes erscheint von SCH. u. Co. (SCH. **1906**, II, 14) eine Mitteilung, in der ebenfalls die Existenz des Calaminthons als reines Keton in Frage gestellt wird. Nach den Ergebnissen der Untersuchung wird es als wahrscheinlich hingestellt, daß das Calaminthon ein Gemenge von Pulegon und Menthon ist.

---

297. Pulegon = p-Menthen-$\Delta^{4(8)}$-on(3) und Isopulegon = p-Menthen-$\Delta^{8(9)}$-on(3) $C_{10}H_{16}O$



Pulegon



Isopulegon

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Während das Pulegon zuerst als Bestandteil eines ätherischen Öles aufgefunden und dann erst künst-

lich dargestellt wurde, ist das Isopulegon bzw. Isopulegol zuerst aus dem Citronellal erhalten worden und das Vorkommen des Isopulegons in einem ätherischen Öl ist überhaupt zweifelhaft, ev. findet es sich in citronellalhaltigen Ölen.

Das Pulegon ist dasjenige hydriert-cyklische Keton, welches in seiner Konstitution zuerst aufgeklärt wurde, und zwar im Jahre 1892 von Semmler. Mit der Erkenntnis der Konstitution dieses Moleküls zog S. auch den Schluß auf die Konstitution des Menthons und Menthols, da letzteres Molekül aus dem Pulegon ohne Umlagerung durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol entsteht.

Man hatte ferner nunmehr einen Anhalt für die physikalischen Konstanten der übrigen hydriert-cyklischen Ketone und Alkohole. Es zeigte sich aus den physik. Konstanten des Pulegons, daß eine semicyklische doppelte Bindung, wie jene des Pulegons es ist, das Volumgewicht, das Brechungsvermögen und den Siedepunkt bedeutend erhöhte. Man erkannte ferner, daß eine doppelte Bindung benachbart der Ketogruppe reduzierbar ist. Ebenso war das Pulegon eins der ersten Beispiele, an dem festgestellt wurde, daß sich Hydroxylamin an eine, einer CO-Gruppe benachbarten doppelten Bindung anlagern kann; kurzum, die Aufklärung der Konstitution des Pulegons und das Studium seiner Verbindungen ist für das Studium der hydriert-cyklischen Verbindungen, der Terpen- und Kampferchemie von der allergrößten Bedeutung geworden.

Kane (Transact. of the Roy. Acad. **1838**; A. **32** [1839], 286) findet für das Volumgewicht des ätherischen Öles aus *Mentha Pulegium* (Flohkraut) (Poleiöl) — gewöhnlich handelt es sich um das spanische Poleiöl — $d = 0{,}9255$, der Siedepunkt des Öles schwankte zwischen 182—188°, die ausgeführten Analysen stimmten auf $C_{10}H_{16}O$. — Butlerow (Petersb. Acad. Bull. **12**, 241; J. **1854**, 594) untersuchte das ätherische Öl von *Pulegium micranthum* Clauss; er beobachtete den Sdp. Anfang 202°, schnell steigend bis 227°, wo fast alles überging. Das rektifizierte Öl zeigte $d_{17} = 0{,}932$, Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$; HCl wird aufgenommen unter Braunfärbung. Bei der Oxydation wurden hauptsächlich Essigsäure, Valeriansäure usw. erhalten, Verbindungen, welche keinen Schluß auf die Konstitution zulassen. — Kremers (Analysis of the volatile oil of *Hedeoma pulegioïdes*, Persoon, Cincinnatae **1887**) untersuchte das ätherische Öl dieser Pflanze und erhielt Hauptfraktionen zwischen 168—171°, sowie zwischen 206—209°, denen die gleiche Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ zukommen sollte.

Ausführlich beschäftigten sich alsdann Beckmann und Pleissner (A. **262** [1891], 1) mit der Untersuchung des spanischen Poleiöls (*Mentha Pulegium*). Zunächst wird durch fraktionierte Destillation der ketonartige Hauptbestandteil, Pulegon genannt, abgeschieden, ferner werden das Pulegonoxim $C_{10}H_{19}O_2N$, dessen Derivate, die Überführung des Pulegons in Menthon und Menthol besprochen. Die Formel dieser letzteren Moleküle stand aber damals noch nicht fest, so daß auch die Schlüsse, die von B. und P. auf die Konstitution des Pulegons gezogen wurden, nicht richtige sein konnten.

Wallach (A. **272** [1892], 121) behandelte das Pulegon nach der Leuckartschen Methode mit Ammoniumformiat und erhielt ein Basengemenge. Ein gleiches ergab die Behandlung des Rohöls.

Barbier (C. r. **114** [1892], 126; B. **25**, Ref. 110) nennt den Hauptbestandteil des Poleiöls „Puleon“ $C_{10}H_{16}O$; er erhält ein Oxim $C_{10}H_{16}$:NOH, das nach ihm in ein Nitril $C_{10}H_{15}N$ übergeht; durch Oxydation erhält er eine Säure $C_7H_{12}O_4$, die er als Propylbernsteinsäure (Walz, A. **214**, 59) anspricht.

Semmler (B. **25** [1892], 3519) oxydiert das Pulegon mit Kaliumpermanganat, erhält dabei β-Methyladipinsäure und Aceton und stellt aus diesen Ergebnissen fest, daß das Pulegon p-Menthen-(4, 8)-on (3) ist.

Wallach (A. **277**, 160) erhält ebenfalls das normale Pulegonoxim.

v. Baeyer und Henrich (B. **28** [1895], 652) gewinnen die Bisulfitverbindung des Pulegons, regenerieren aus ihr das Pulegon und stellen das Semicarbazon, Hydrochlorpulegon und Bisnitrosopulegon dar. — v. Baeyer und Prentice (B. **29** [1896], 1078) untersuchen das Bisnitrosopulegon und seine Derivate, das Isonitrosopulegon, das Pulegondioximhydrat, die Pulegonbisnitrosylsäure, das Chlorpulegon usw.

Wallach (A. **289** [1896], 337) spaltet das Pulegon in Aceton und Methylhexanon, wodurch die Semmlersche Formel von neuem bestätigt wird, und beschreibt Derivate des Ketons $C_7H_{12}O$ sowie des Pulegonoxims; ferner wird das Pulegondibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ dargestellt und von diesem aus die ungesättigte Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$ sowie ihre Derivate.

In den Jahren 1896 (B. **29**, 913) und 1897 (B. **30**, 22) berichten alsdann Tiemann und Schmidt „über die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal“; es wird das Isopulegol und Isopulegon dargestellt und das Isopulegon in Pulegon übergeführt, womit die erste künstliche Darstellung dieses Moleküls gegeben war.

Harries und Roeder (B. **31**, 1809; **32**, 3357) kommen auf das anormale Oxim des Pulegons zurück und zeigen, daß es ein Oxaminooxim ist; es gelingt ihnen auch, das Pulegon in Isopulegon überzuführen. Für die früher von Semmler angegebene Konstitution des Pulegons werden weitere Beweise beigebracht.

Klages (B. **32**, 2564) führt das Pulegon mittels PCl_5 in 3-Chlor-p-menthadiën usw. über.

Semmler (B. **37** [1904], 2281; **38** [1905], 147) berichtet über die Überführung des Oxaminopulegons in eine neue bicyklische Base; ferner gelingt es S., das Oxaminooxim des Pulegons darzustellen.

Auf die zahlreichen Abhandlungen Wallachs über die Pulegensäure und ihre Derivate wird ausführlich bei der Besprechung dieser Verbindung eingegangen werden, ebenso auf die nicht angeführten Arbeiten anderer Forscher, die sich mit Pulegon und seinen Derivaten beschäftigt haben.

Über das **Vorkommen des Pulegons** ist zu bemerken, daß dieses bisher ausschließlich in ätherischen Ölen von Labiaten festgestellt wurde, so daß wir hier ein interessantes Beispiel dafür haben, daß verwandtschaftlich

nahestehende Pflanzen auch chemisch identische oder nahestehende Verbindungen hervorbringen.

Über das Vorkommen im Poleiöl (*Mentha Pulegium* L.) wurde bereits eingangs berichtet; es besteht dieses Öl zum größten Teil aus Pulegon. Jedoch stellte Burgess (The Analyst **29** [1904], 78) nach seiner Bestimmungsmethode mittels Natriumsulfit usw. für Aldehyde und Ketone nur 16% Pulegon im Poleiöl fest. Es ist möglich, daß der Pulegongehalt nach dem Standort der Pflanze stark schwankt. — Tétry (Bl. III, **27** [1902], 186) hat sich ebenfalls mit der Untersuchung des Poleiöls beschäftigt und in ihm l-Limonen, Dipenten, Menthol, Menthon und Pulegon festgestellt.

Das amerikanische Polei- oder Penny-Royalöl (*Hedeoma pulegioïdes* Persoon) enthält ebenfalls Pulegon. Habhegger (Am. Journ. Pharm. **65** [1893], 417) untersuchte das Öl und gewann ein Oxaminooxim vom Smp. 147° und daraus einen Benzoylester vom Smp. 141°. Kremers (Pharm. Rundschau N. Y. **9** [1891], 130) stellte außerdem noch zwei Ketone $C_{10}H_{18}O$ in dem Öle fest, ferner geringe Mengen von Ameisen-, Essig- und Isoheptylsäure $C_7H_{14}O_2$.

In dem ätherischen Öl von *Mentha canadensis* L., dem kanadischen Minzöl, konstatierte Gage (Pharm. Rev. **16** [1896], 412) Pulegon. Gage gewann die Bisnitrosoverbindung vom Smp. 81,5°, außerdem kamen in dem Öl wenig Thymol und Carvacrol vor.

In dem ätherischen Öl einer amerikanischen Labiate (*Pycnanthemum lanceolatum* Pursh.) (Mountain Mint), dessen Volumgewicht $d_{15} = 0{,}918$ (Barker, Am. **66** [1894], 65) und $d_{15} = 0{,}936$ nach Correll (Pharm. Rev. **14** [1896], 32), $\alpha_D = -0{,}566$ bis $+11{,}083°$ (Alden, Pharm. Rev. **16** [1898], 414) beträgt, kommen nach Correll 7—9% Carvacrol vor, ferner erhält man aus ihm eine Fraktion vom Sdp. 220—230° ($d_{20} = 0{,}922$, $[\alpha]_D = +14{,}88°$), deren Analyse auf Pulegon $C_{10}H_{16}O$ hinwies. Alden stellte das bei 151° schmelzende Oxaminooxim dar. *Pycn. lanceolatum* und *P. linifolium* wurden früher als *Thymus virginicus* L. bezeichnet. In dem ätherischen Öl aus *Pycn. lanceolatum* weist auch W. Alden (Pharm. Rev. **16** [1898], 414) Pulegon nach. Im ätherischen Öl von *Thymus virginicus* konnte daher Charabot (Revue générale de chimie pure et appliquée **1** [1899], 59) die Gegenwart von Pulegon nachweisen.

Das ätherische Öl der Labiate *Bystropogon origanifolius* L'Hérit., eines auf den kanarischen Inseln häufig vorkommenden Strauches, riecht dem Poleiöl sehr ähnlich (Sch. **1902**, II, 87): $d_{15} = 0{,}9248$, $\alpha_D = +2°57'$, S.Z. = 0, V.Z. 11,1, nach dem Acetylieren = 53,83, $n_D = 1{,}48229$; es destilliert zwischen 162 und 234° und enthält Limonen, hauptsächlich aber Pulegon, ferner wurde Menthon, so daß das Öl hauptsächlich aus Pulegon und Menthon neben wenig Limonen besteht.

Calamintha Nepeta, eine im Mittelmeergebiet einheimische Labiate, liefert ein ätherisches Öl, das von Genvresse und Chablay (Chem. Ztg. **26** [1902], 501; C. r. **136** [1903], 387) näher untersucht worden ist; es

wurden die Ketone Calaminthon $C_{10}H_{16}O$ (vgl. dieses) und Pulegon darin aufgefunden, von welch letzterem die Genannten das normale Oxim vom Smp. 118—119° erhielten; vgl. SCH. **1906**, II, 14. — Das ätherische Öl von *Amarus Dictamnus* (L.) Benth. (*Origanum Dictamnus* L., Diptam-Dosten), das in seinen Eigenschaften dem Calaminthöl sowie dem Poleiöl ähnelte, zeigte nach SCH. u. Co. (SCH. **1906**, II, 85) folgende Eigenschaften: $d_{15} = 0{,}9331$, $\alpha_D = + 3°$, löslich in 2,7 Vol. 70%igen und 1,5 Vol. 80%igen Alkohols. Das Öl enthielt ca. 85% Pulegon mit $\alpha_D = + 20° 10'$.

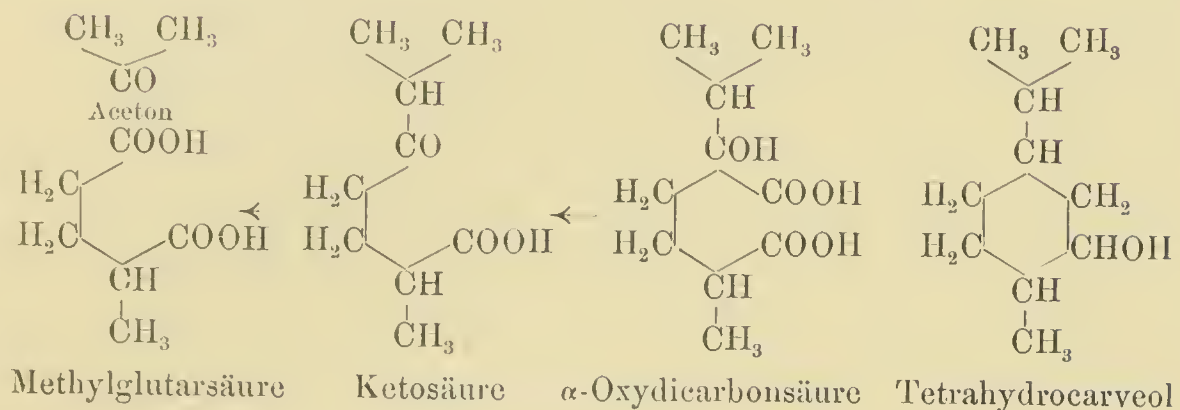
Die nahe verwandten Moleküle Pulegon, Menthol und Menthon finden sich demnach hauptsächlich in Labiaten, Pulegon und Menthol ausschließlich, Menthon (vgl. dieses) hingegen auch noch in ätherischen Ölen einiger weniger anderer Familien.

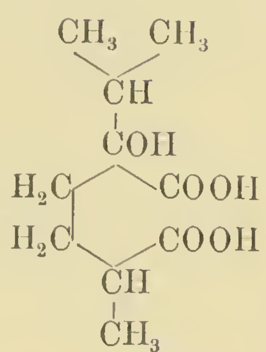
Das javanische Pfefferminzöl stammt von *Mentha javanica* Bl. (*Mentha lanceolata* Benth.), die nahe verwandt ist mit *Mentha canadensis* L., auch betrachtet man sie häufig als Varietät von *Mentha arvensis* L. Über das ätherische Öl finden wir folgende Angaben von VAN DER WIELEN (Pharm. WEEKBLAD **41** [1904], 1081; Apoth. Ztg. **19** [1904], 930): hellgrün, $d_{15} = 0{,}9214$, $[\alpha]_D = + 4° 40'$, beim Abkühlen auf $-60°$ tritt teilweises Erstarren ein, jedoch ist das Öl bei $-15°$ schon wieder vollkommen flüssig; es enthält viel Pulegon, daneben nur wenig Menthol und Menthon.

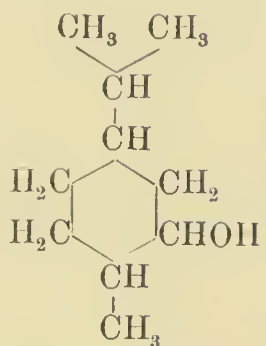
Zur **Abscheidung und Isolierung des Pulegons** aus den ätherischen Ölen sowohl, wie bei seiner künstlichen Darstellung ist man zunächst auf die fraktionierte Destillation angewiesen, alsdann kann man nach v. BAEYER (B. **28**, 652) die Bisulfitverbindung nach dem Verfahren von SEMMLER (vgl. Tanaceton), indem man Alkohol hinzufügt und in der Kälte unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen läßt, darstellen und aus dieser durch Soda das Keton regenerieren; auch kann man das normale Oxim des Pulegons darstellen und aus ihm (BECKMANN und PLEISSNER, A. **262**, 35), ebenso aus dem Oxaminopulegon (WALLACH, B. **28**, 1965) das Pulegon regenerieren.

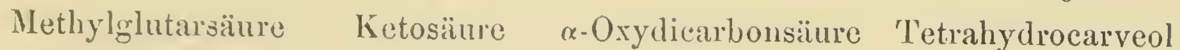
Auf **synthetischem Wege** können wir das Pulegon bisher nur aus dem Isopulegon darstellen, und zwar kann man das Isopulegon durch Alkalien so durch Kochen mit verd. Barytlösung, in Pulegon überführen (TIEMANN und SCHMIDT, B. **30**, 29; vgl. DIECKMANN, A. **317**, 85, Anm.). Das Isopulegon läßt sich aus dem Isopulegol durch Oxydation, in glatter Weise gewinnen, während das Isopulegol selbst durch Umlagerung aus dem Citronellal erhalten werden kann (vgl. dieses). Da das Citronellal durch eine Totalsynthese darzustellen ist, so ist das Pulegon mithin ebenfalls durch Totalsynthese zu gewinnen. — Auch aus dem Pulegonamin und Methylpulegonamin läßt sich nach BECKMANN und PLEISSNER (A. **262**, 17) mittels Kalilauge Pulegon regenerieren. Über die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bromwasserstoffpulegon vgl. B. und P. (a. a. O., S. 23 sowie HARRIES und ROEDER, B. **32**, 3357), wobei Pulegon bzw. Isopulegon je nach Versuchsbedingungen erhalten werden können.

Dihydrocarvon, Caron und Carvenon.

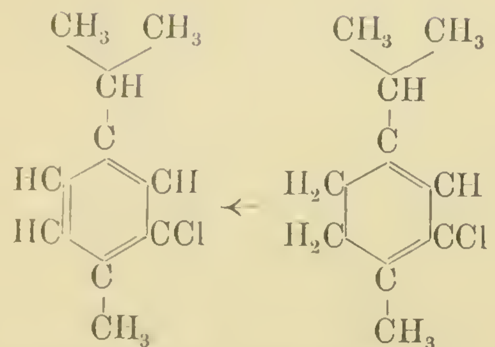


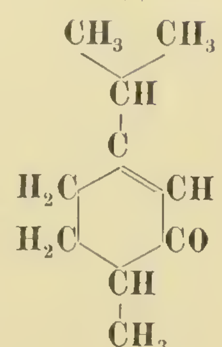


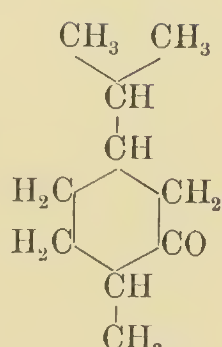


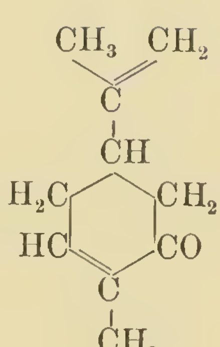


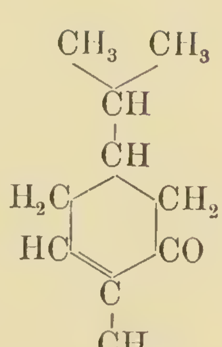


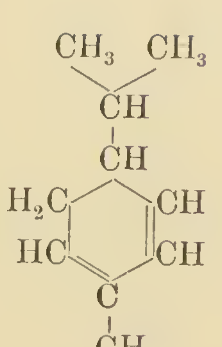


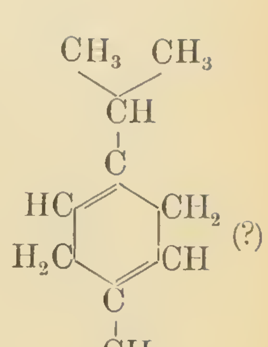


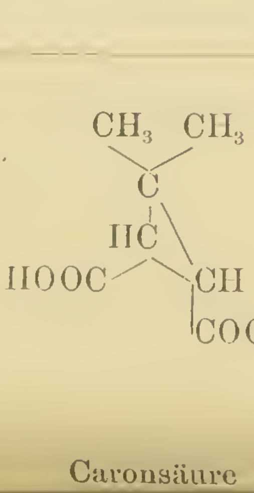


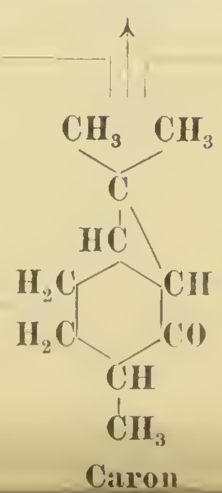


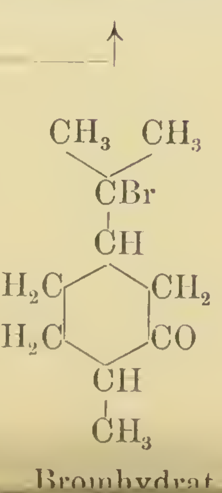


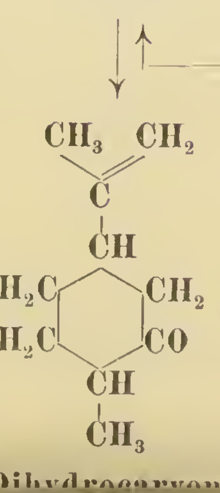


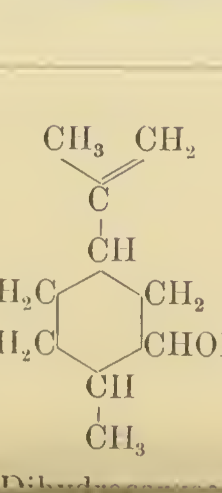


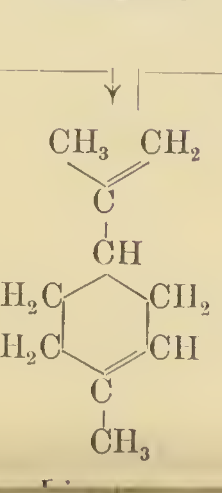


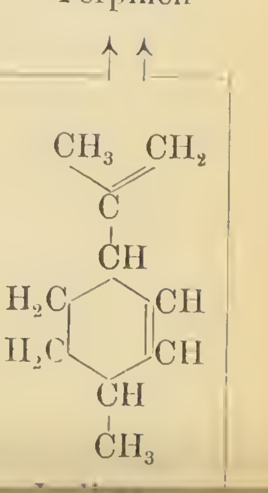


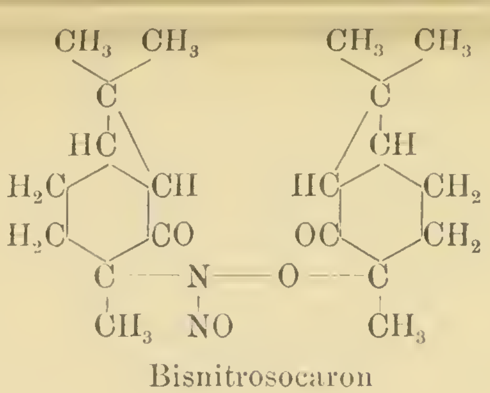


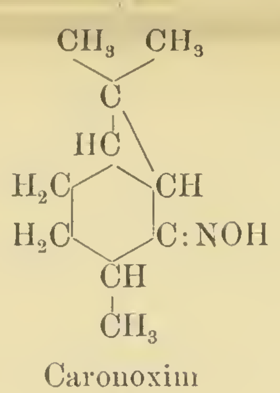


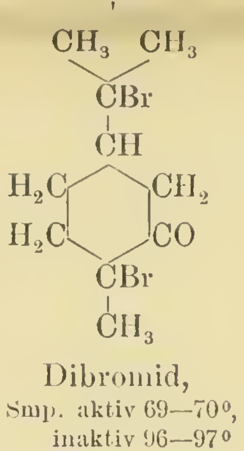


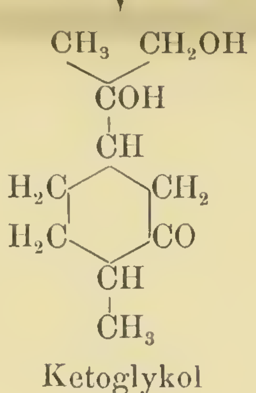


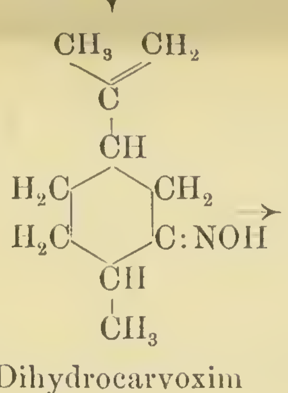


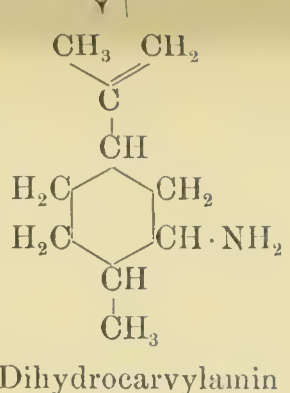

Bisnitrosocaron

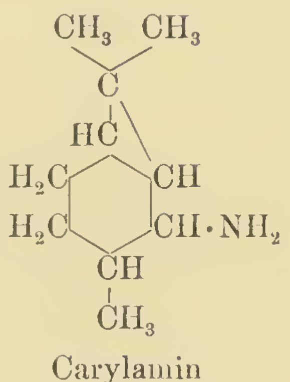

Caronoxim

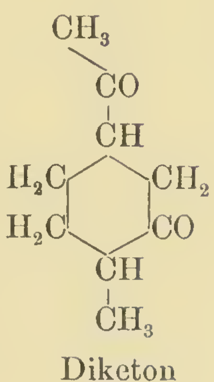

Dibromid,
Smp. aktiv 69—70°,
inaktiv 96—97°

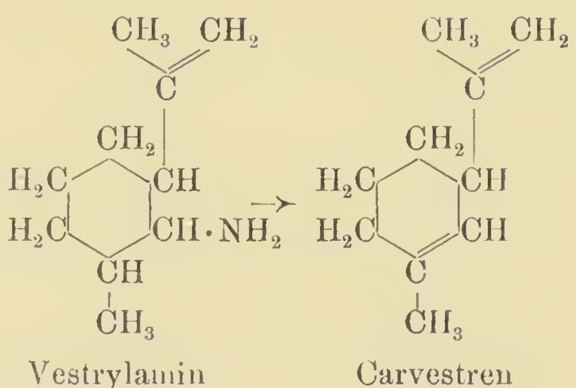

Ketoglykol

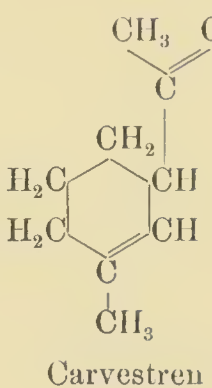

Dihydrocarvoxim


Dihydrocarvylamin


Carylamin


Diketon


Vestrylamin


Carvestren

Physik. Eig. des Pulegons. BECKMANN und PLEISSNER (A. **262**, 3): $Sdp._{60} = 130-131^0$, $d_{20} = 0{,}9323$, $n_D = 1{,}47018$, $[\alpha]_D = +22{,}89^0$ (Pulegon aus Poleiöl durch fraktionierte Destillation).

v. BAEYER (B. **28** [1895], 652) für Pulegon (durch die Bisulfitverbindung gereinigt): $Sdp._{15} = 100-101^0$, $[\alpha]_D = +22{,}94^0$.

Nach BARBIER (C. r. **114**, 126) für Pulegon (fraktioniert destilliert aus Poleiöl): Sdp. $222-223^0$, $d_0 = 0{,}9482$, $d_{23} = 0{,}9293$, $[\alpha]_D = +25^0\,15'$, $n_r = 1{,}4833$, $n_b = 1{,}4997$.

WALLACH (A. **272**, 123) für fraktioniertes Pulegon: Sdp. $215-220^0$, $d_{21} = 0{,}932$, $n_D = 1{,}48168$. — WALLACH (A. **277**, 161) für aus dem normalen Oxim vom Smp. $118-119^0$ regeneriertes Pulegon: Sdp. 220 bis 225^0, $d_{21} = 0{,}933$, $n_D = 1{,}47974$.

WALLACH (B. **28**, 1965) gibt an, daß sich das Pulegon sowohl aus dem normalen Oxim, als auch aus dem Oxaminopulegon regenerieren lasse, und findet für:

	Sdp.	d	n_D	M. R.	
Pulegon aus Oxim:	$220-224^0$	0,934	1,4836	46,55	ber. für Keton
„ „ Bisulfitverbindung:	$221-222^0$	0,936	1,4846	46,51	$C_{10}H_{16}O\overline{|} = 45{,}82$

TIEMANN und SCHMIDT (B. **30**, 30) geben für künstlich dargestelltes Pulegon aus Isopulegon an: $Sdp._{13} = 97-98^0$, $d_{17,5} = 0{,}9368$, $[\alpha]_D = +18^0\,9'$, $n_D = 1{,}4865$.

SCH. u. Co. (SCH. **1902**, II, 88) beobachten für die Hauptfraktion des ätherischen Öles von *Bystropogon origanifolius*: Sdp. $219-223^0$, $d = 0{,}9279$, $\alpha_D = +20^0\,21'$.

Über das kryoskopische Verhalten des Pulegons vgl. BILTZ (Ph. Ch. **27**, 533); über die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Absorption: DRUDE (Ph. Ch. **23**, 310).

Physiol. Verhalten des Pulegons. Über das physiol. Verhalten des Pulegons liegen Versuche vor von MARTIUS (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 443; C. **1899**, II, 1031), der sowohl das Poleiöl selbst, als auch das Pulegon, sowie das aus diesem zu gewinnende Methylhexanon untersuchte. Das Poleiöl sowohl, als auch das Pulegon bewirken, in den Körper eingeführt, schwere anatomische Veränderungen, die in einer Degeneration der Leber, Niere und des Herzens bestehen; das Methylhexanon zeigt zwar analoge Wirkungen, aber es sind graduelle Unterschiede vorhanden. Ferner vgl. auch LINDEMANN (Z. B. **39**, 1; Arch. Path. **42**, 361). Schließlich liegen Beobachtungen von MATZEL (Diss. Halle **1905**) vor, welcher zeigt, daß weiße Mäuse in einer Pulegonatmosphäre gelähmt und getötet werden.

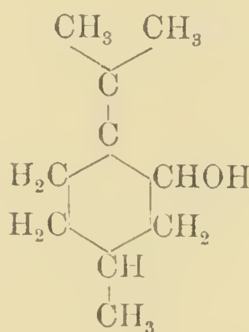
Chem. Eig. des Pulegons. Die chemischen Eigenschaften des Pulegons sind besonders durch die cyklische Natur, sowie durch die Ketogruppe und durch die dieser benachbart stehende doppelte Bindung bedingt. Als Keton läßt es sich zu einem Alkohol reduzieren, reagiert mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw.; die α,β-ungesättigte Natur bewirkt, daß die doppelte Bindung außerordentlich leicht reduziert wird, daß sich Hydroxyl-

amin anlagert, daß ferner die Oxydation des Ketons sehr leicht vor sich geht usw.; die eigentümliche, semicyklische doppelte Bindung, die der CO-Gruppe benachbart steht, bewirkt, daß das Pulegonmolekül unter Wasseraufnahme leicht in Aceton und Methylhexanon gespalten wird.

Reduktionsversuche am Pulegon liegen von Beckmann und Pleissner (A. **262**, 30) vor.

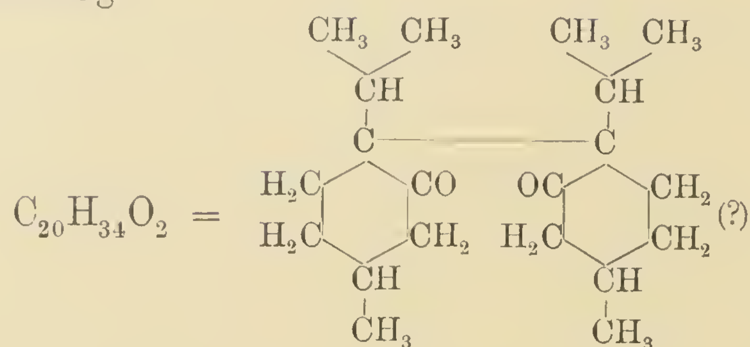
Menthol $C_{10}H_{20}O$ wird aus Pulegon durch Reduktion mittels Natriummetall in absolut ätherischer Lösung gewonnen; aus 100 Tl. Pulegon erhielten B. und Pl. 40 Tl. Menthol, 40 Tl. pinakonartiges Harz und 20 Tl. säureartiges Harz; Smp. des Menthols lag bei 38°, es ist linksdrehend, sein Benzoesäureester schmolz bei 53—54°, $[\alpha]_D = -86{,}41°$. Daneben dürfte bei dieser Reduktion auch Menthon entstehen. — Haller und Martine (C. r. **140** [1905], 1298) reduzieren das Pulegonmolekül nach Sabatier und Senderens mittels reduzierten Nickels im Wasserstoffstrom und erhalten dabei je nach den Versuchsbedingungen unter Anlagerung von zwei oder vier Atomen Wasserstoff mehrere Menthole und Menthone. Besonders entstand Menthon, wenn der Zufluß von Pulegon ziemlich stark beschleunigt wurde, am besten bei einer Temperatur von 140—160° usw.: das Reaktionsprodukt enthielt dann nur Spuren von Pulegon und Menthol. Das Pulegomenthon hatte: $Sdp._6 = 94-95°$ und war rechtsdrehend; das rohe Pulegomenthon ist ein Gemisch mehrerer Menthone. Die Umwandlung des Pulegons in Pulegomenthone findet am besten bei einer Temperatur von 150—160° statt, wenn die Zufuhr des Pulegons (10—12 g in der Stunde) verlangsamt wird; es wurde ein Rohprodukt erhalten, aus dem isoliert wurden: 1. Menthol vom Smp. 43—44°, $[\alpha]_D = -46°40'$, Smp. der Phtalestersäure 125°, identisch mit dem natürlichen Menthol; 2. α-Pulegomenthol vom Smp. 84—85°, $[\alpha]_D = +30°$, Smp. der Phtalestersäure 104—105°; 3. β-Pulegomenthol, Öl, Sdp. 212—212,5°, $\alpha_D = +2°36'$, Smp. der Phtalestersäure 137—138°.

Das eigentliche Pulegol



dürfte in reinem Zustande bisher nicht dargestellt worden sein. Tiemann und Schmidt (B. **29**, 914) sagen: „ein aus Pulegon $C_{10}H_{16}O$ durch Reduktion in alkoholischer Lösung mit berechneten Mengen von Natrium hergestelltes Pulegol $C_{10}H_{18}O$ war nicht frei von Menthol, dürfte aber zum weitaus größten Teil aus Pulegol bestehen. Dieses Präparat siedete unter 14 mm Druck erst um 105°“. Es muß durch erneute Versuche festgestellt werden, wieviel wirkliches Pulegol dieses Präparat enthält.

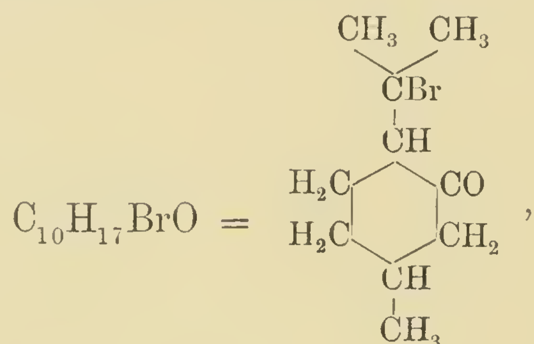
Bis-Pulegon



Harries und Roeder (B. **32**, 3367) gewinnen bei der Reduktion von Pulegon mittels Aluminiumamalgam das Bis-Pulegon vom Smp. 118—119°, $Sdp._{18}$ = 230—232°.

Gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren erweist sich das Pulegon als ungesättigt. Beckmann und Pleissner (A. **262**, 21) lagerten Bromwasserstoff an Pulegon an und erhielten

Bromwasserstoffpulegon



Smp. 40,5°, $[\alpha]_D = -33,88°$; es zersetzt sich sehr schnell, durch starke Basen kann das Brom jedoch nicht entfernt werden; durch feuchtes Silberoxyd wird Pulegon, $d = 0,9343$, $[\alpha]_D = +12,95°$ regeneriert. Mit Bleihydroxyd erhalten B. und P. ein Pulegon: $d = 0,9402$, $n_D = 1,47292$, $[\alpha]_D = +5,39°$. Bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Alkohol ergab das Bromwasserstoffpulegon Menthon und andere Reduktionsprodukte (vgl. Originalarbeit). — v. Baeyer und Henrich (B. **28**, 654) regenerieren aus dem Hydrobrompulegon mit Eisessig und essigsaurem Silber das Pulegon. Über das Oxim des Bromwasserstoffpulegons, Smp. 38°, und über die HBr-Abspaltung aus demselben vgl. Beckmann und Pleissner (A. **262**, 22). Ev. entstehe durch Umlagerung das Oxaminooxim.

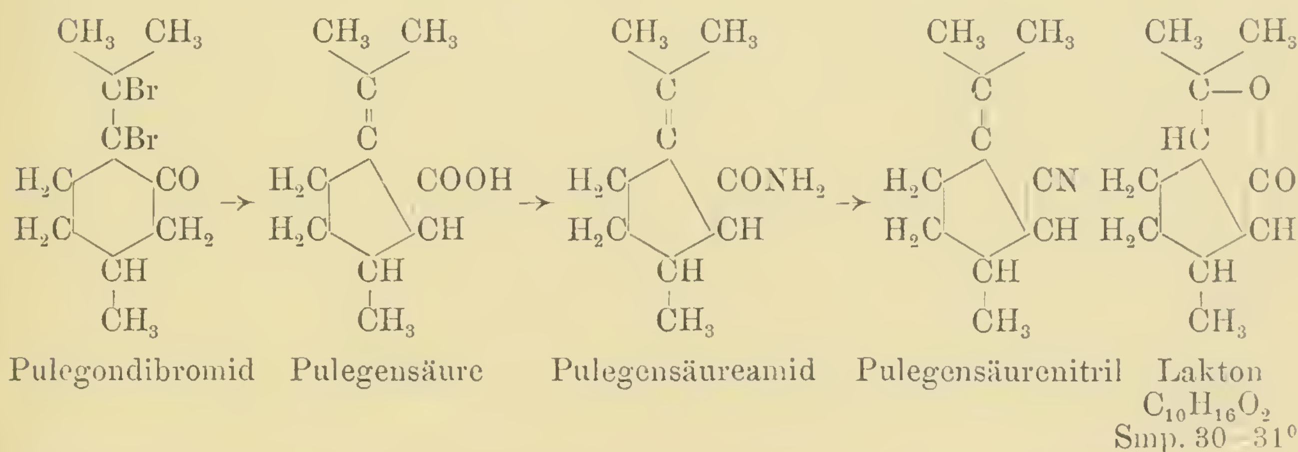
Harries und Roeder (B. **32**, 3368) behandeln das Hydrobrompulegon mit basischem Bleinitrat, das durch Fällen von Bleinitrat mit Ammoniak bzw. mit Barytwasser gewonnen war; es wurde Pulegon, Isopulegon und Methylhexanon je nach den Versuchsbedingungen gewonnen. Wird Hydrobrompulegon mit basischem Bleinitrat in methylalkoholischer Lösung ½ Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht, so erhält man ein Gemenge von 70% Isopulegon und 30% Pulegon. Das Ketongemisch wurde getrennt, indem mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung reduziert wurde usw.; hierbei wird Pulegon in Bis-Pulegon verwandelt, während Isopulegon vom $Sdp._{14} = 102-104°$, $\alpha_D = -19,5°$ zurückblieb (über weitere

Eigenschaften des Isopulegons, sowie über eine Verschiedenheit vom Pulegon vgl. Citronellal Bd. I).

Das Hydrochlorpulegon $C_{10}H_{16}O \cdot HCl$ konnten B. und P. (a. a. O., S. 21) nicht gewinnen. v. BAEYER und HENRICH (B. **28**, 653) stellten diese Verbindung dar, indem sie 10 ccm Pulegon unter Eiskühlung in 400 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff eintrugen und nach $^1/_4$stündigem Stehen auf Eis gossen; Smp. 24—25°.

Pulegondibromid und seine Derivate (Pulegensäure usw.).

Pulegondibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$.



WALLACH (A. **289**, 349) gewinnt das Dibromid, indem er Pulegon in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom versetzt, als schweres Öl. Kocht man das Pulegondibromid mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung, so erhält man die

Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$ (Formel s. oben): Sdp.$_{13}$ = 150—155°, d_{19} = 1,007, n_D = 1,48071, M.R. = 47,45 (ber. für eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ Γ = 47,34), ungesättigt; vgl. auch über Darstellung, W. (A. **327**, 125) sowie BOUVEAULT und TÉTRY (Bl. III, **27**, 307).

Pulegensäureamid $C_{10}H_{15}O \cdot NH_2$ wird erhalten durch Erhitzen des pulegensauren Ammoniums im zugeschmolzenen Rohr auf 180° (A. **289**. 351; **327**, 128); Smp. 121°.

Pulegensäureanilid $C_9H_{15}CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (W., A. **327**, 128 und BOUVEAULT und TÉTRY, Bl. III, **27**, 307), durch Einwirkung des Chlorids auf Anilin in ätherischer Lösung dargestellt, Smp. 124° bzw. 123°. Es wird von alkoholischer Kalilauge erst oberhalb 180° verseift; wird hierbei die Temperatur von 200° überschritten, so bildet sich Pulegen C_9H_{16}.

Das Pulegensäure-p-toluidid $C_{17}H_{23}ON$ (B. und T.) schmilzt bei 143°.

Pulegensäurenitril $C_{10}H_{15}N$ (W., A. **289**, 351) gewinnt W. aus dem Pulegensäureamid durch Erwärmen mit P_2O_5 am Rückflußkühler: Sdp. 218—220°, d_{22} = 0,8935, n_D = 1,47047. Bei der Reduktion des Nitrils entsteht eine menthylaminartig riechende Base, die ein luftbeständiges Chlorhydrat und ein bei 97—99° schmelzendes Carbamid liefert.

Der Methylester der Pulegensäure $C_{10}H_{15}O_2CH_3$ (W., A. **289**, 352; A. **300**, 260) siedet unter 10 mm Druck bei 89—90°; er wird erhalten aus dem Hydrochlorpulegensäuremethylester $C_{10}H_{16}ClO_2CH_3$ und diesen erhält man, wenn man Pulegensäure in Methylalkohol löst und in die Lösung HCl-Gas einleitet: Sdp.$_{12}$ = 113—116°. W. (A. **327**, 126) stellt den Pulegensäuremethylester dar, indem er 50 g Pulegensäure in 250 ccm Methylalkohol löst, 20 g konz. H_2SO_4 einträgt, kocht usw.; Sdp.$_{30}$ = 114 bis 115°, d_{20} = 0,97, n_D = 1,4665, M. R. = 52,01 (ber. für einen Ester $C_9H_{15}CO_2CH_3$ ⌈= 51,94). Der Ester ist außerordentlich schwer verseifbar; durch Oxydation mit 1%iger kalter Permanganatlösung entsteht aus ihm der Dioxydihydroester $C_{10}H_{15}(OH)_2O_2CH_3$, Smp. 118—119°, der beim Umkristallisieren aus verd. Alkohol teilweise verseift wird. Die dabei entstehende Dihydroxypulegensäure $C_{10}H_{16}(OH)_2O_2$ verwandelt sich beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung sofort in das durch direkte Oxydation der Pulegensäure erhältliche Oxylakton $C_{10}H_{16}O_3$. Dieses Oxylakton ist aus dem Dihydroxyester auch zu gewinnen, wenn man diesen kurze Zeit mit Natriummethylatlösung erwärmt und darauf ansäuert. Der Dibenzoylester des Dihydroxyesters $C_{10}H_{15}(O\cdot COC_6H_5)_2O_2CH_3$ wird nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen: Smp. 204—206°.

Das Pulegensäurechlorid $C_9H_{15}COCl$ (W., A. **327**, 128) wird durch Wechselwirkung von Pulegensäure mit PCl_3 erhalten.

Pulegensäurelakton $C_{10}H_{16}O_2$ (Collmann, Diss. Gött. **1901**; Bouveault und Tétry, Bl. III, **27**, 307; W., A. **300**, 261; **327**, 128); wird der Hydrochlorpulegensäureester zerlegt, so entsteht als Nebenprodukt das Lakton der Pulegensäure. Am besten erhält man das Lakton, wenn man 25 g Pulegensäure mit dem dreifachen Volumen einer ca. 20%igen Schwefelsäure kocht usw.; Smp. 30—31°, Sdp.$_{12}$ = 126—128°, (B. und T. finden Smp. 19°, Sdp.$_{15}$ = 128°). Beim Kochen mit Kali entsteht das Kaliumsalz der zugehörigen Oxysäure, welches beim Ansäuern sofort wieder Pulegensäurelakton liefert. — Als der Hydrochlorpulegensäuremethylester (W., A. **300**, 260) verseift wurde, entstand neben dem Lakton eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Sdp.$_{15}$ = 145—147°, Sdp. unter gewöhnlichem Druck 256—260°, d_{21} = 0,9955, n_D = 1,47547; ihr Amid $C_{10}H_{17}ON$ schmilzt aber bei 152°, nicht wie das Amid der Pulegensäure bei 121°.

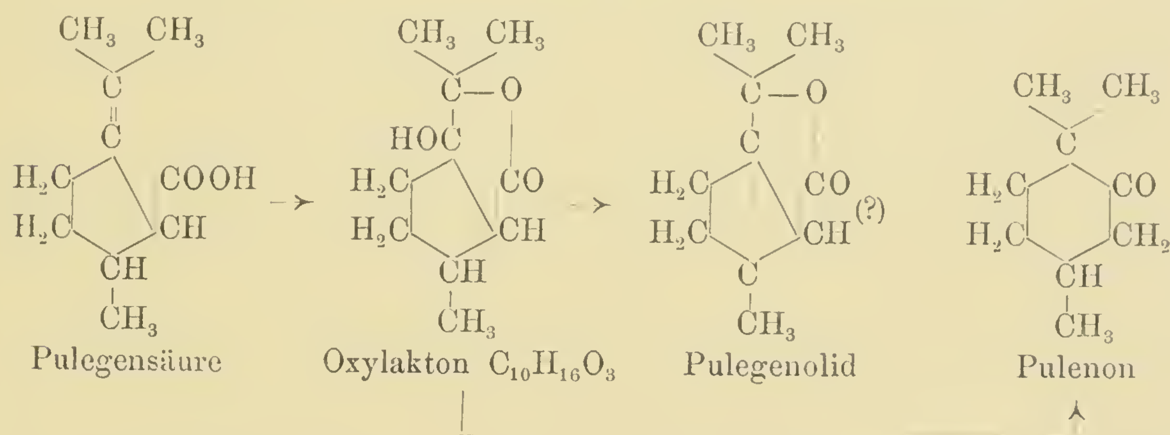
Ein isomeres Lakton $C_{10}H_{16}O_2$ wird von Bouveault und Tétry (a. a. O.) erwähnt; sie erhalten es als Nebenprodukt bei der Darstellung der rohen Pulegensäure, ca. 1% der Ausbeute der Pulegensäure gegenüber; Smp. 79—80°, Sdp.$_{15}$ = 128—130°. — Ferner isolierten B. und T. aus dem Rückstand, der bei der Darstellung der Pulegensäure erhalten worden war, eine isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, Sdp.$_{21}$ = 113°, die ungesättigt ist und weder eine CO-, noch OH-Gruppe besitzt.

Ein gebromtes Lakton der Pulegensäure (Formel vgl. unten) erhält W., als er eine kalte konz. wäßrige Salzlösung der Pulegensäure (aus Hydrochlorpulegensäureester regenerierte Säure verhält sich ebenso) mit alkalischer Bromlösung behandelt, wobei sich sofort ein schweres Öl

abscheidet; dieses gebromte Lakton geht beim Kochen mit überschüssiger Natriummethylatlösung über in das

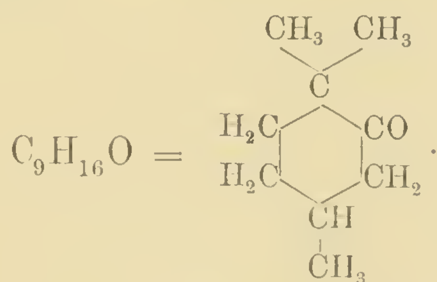
Lakton Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 44—45°, Sdp.$_{15}$ = 128—131°, Sdp. = 265—268°, gibt beim Kochen mit wäßrigem Alkali die zugehörige Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$; vgl. auch (A. **327**, 130), wo der Smp. 95° angegeben wird. Das Pulegenolid ist ein gesättigtes Lakton.

Oxydationsprodukte der Pulegensäure.



Oxylakton $C_{10}H_{16}O_3$; wird Pulegensäure mit 4 %iger Kaliumpermanganatlösung in neutraler Lösung (W., A. **289**, 353) oxydiert, so erhält man nach dem Abfiltrieren des Braunsteins durch Ausätherung der Lösung einen neutralen Körper $C_{10}H_{16}O_3$ vom Smp. 129—130°. Auch bei Anwendung von anderen Oxydationsmitteln, so von Chromsäure, gewinnt man dieses Oxylakton. W. (A. **300**, 264) erhält, wenn er 1%ige $KMnO_4$-Lösung verwendet, nur wenig dieses freien Oxylaktons: hauptsächlich entsteht dabei die zugehörige Oxysäure. Durch Behandlung mit PCl_5 stellt W. daraus ein Chlorprodukt dar, welches mit überschüssigem Natriummethylat gekocht das Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ liefert. Das Oxylakton versuchte W. nunmehr auch aus dem gebromten Lakton (s. oben) mittels überschüssigen Silberoxyds zu erhalten, eine Reaktion, die auch gelang. Das Oxylakton $C_{10}H_{16}O_3$ entstand ferner als W. (A. **327**, 127), den oben erwähnten Dihydroxypulegensäuremethylester mit Natriummethylatlösung behandelte. — Durch Erwärmen des Oxylaktons $C_{10}H_{16}O_3$ (W., A. **289**, 355; **329**, 85) mit konzentrierterer Schwefelsäure erhält W. das

Keton Pulenon



Das Keton wurde durch das Semicarbazon gereinigt: Sdp. 183°, d_{21} = 0,8925, n_D = 1,44506, gesättigt, M. R. = 41,75 (ber. für Keton $C_9H_{16}O$ = 41,61); das Oxim C_9H_{16}:NOH schmilzt bei 94°, das Semicarbazon

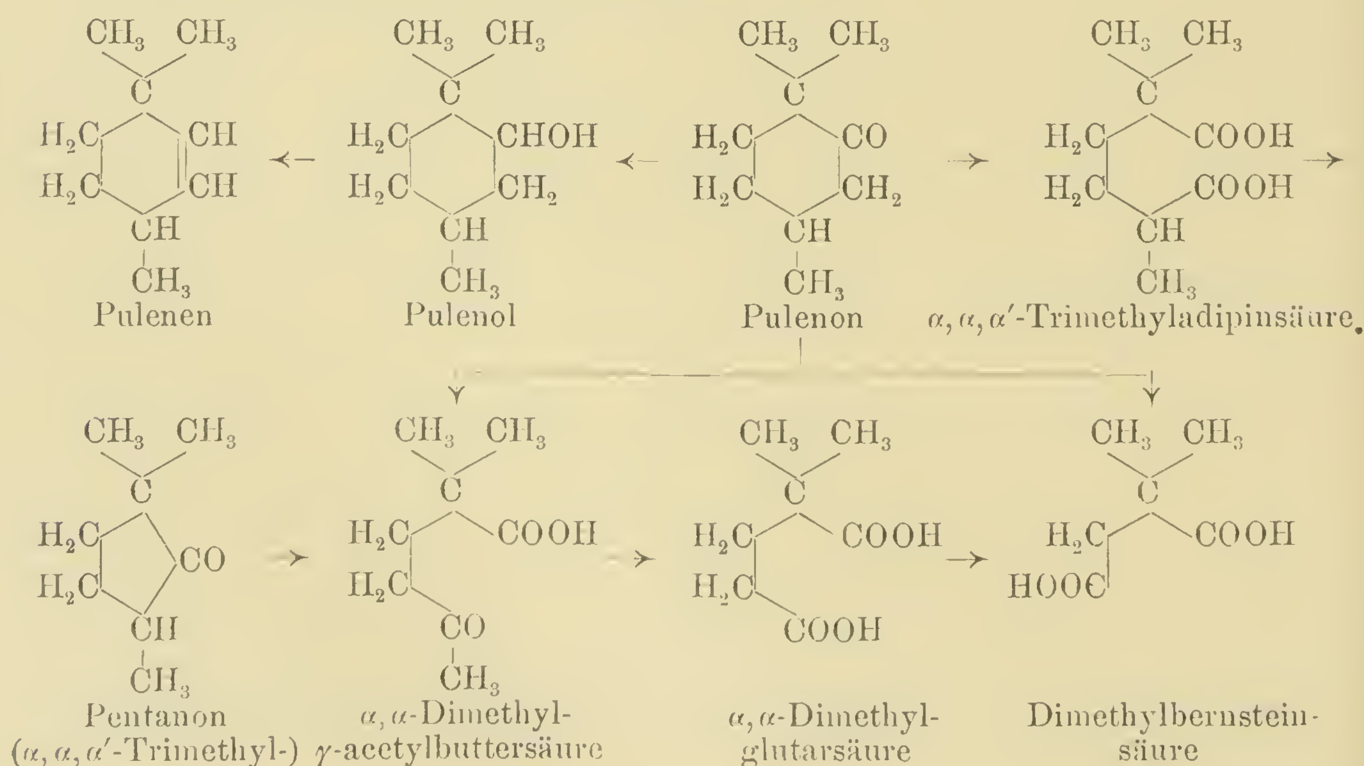
bei 169—170°. W. (A. **329**, 82) spricht das Pulenon als Trimethyl-(1, 4, 4)-hexa-non(5) an. Durch Reduktion wird das Keton in den

Alkohol Pulenol $C_9H_{17}OH$ übergeführt, Sdp. 187—189°, $d_{20} = 0{,}8955$, $n_D = 1{,}4569$, M.R. = 43,18 (ber. für einen Alkohol $C_9H_{17}OH$ = 42,95); das Phenylurethan $CO<^{NHC_6H_5}_{OC_9H_{17}}$ schmilzt bei 84—85° bzw. 92°. Durch wasserentziehende Mittel (Kaliumbisulfat bei 150°) geht das Pulenol über in

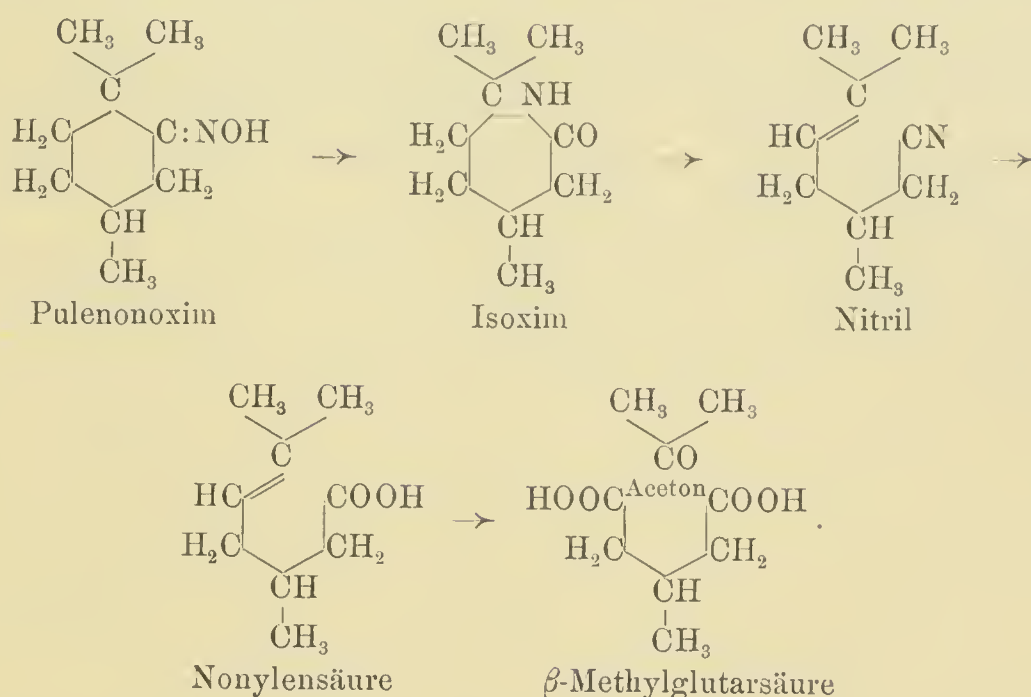
Pulenen C_9H_{16}, $Sdp._{12}$ = 60—65°, das ein Nitrosochlorid vom Smp. 98—99° gibt. Wird Pulenol mit dem doppelten Gewicht scharf getrockneten Chlorzinks auf 160—170° erhitzt, so entsteht in besserer Ausbeute ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 145—150°, der aber kein festes Nitrosochlorid gibt, sondern ein tiefblau gefärbtes Öl.

Die Oxydation des Pulenons mit $KMnO_4$ ergab: 1. Essigsäure, 2. eine Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$, deren Gegenwart durch die Semicarbazidreaktion nachzuweisen war, 3. eine in heißem Benzol ll. Säure, deren Smp. gegen 115° lag und 4. eine in Benzol schwerl. Säure. Die letztere war Dimethylbernsteinsäure vom Smp. 140°. Die Säure vom Smp. 115° wurde in besserer Ausbeute gewonnen durch Oxydation des Pulenons mit Chromsäure; es war α, α, α'-Trimethyladipinsäure $C_9H_{16}O_4$, von der auch das Anhydrid dargestellt wurde, das eine Anilsäure vom Smp. 176 bis 178° gab. Die gleichzeitig entstehende Ketosäure $C_8H_{14}O_3$ vom Smp. 49—50° wurde als α, α-Dimethyl-γ-acetylbuttersäure erkannt. — Durch Destillation des Kalksalzes der Säure $C_9H_{16}O_4$ wurde das α, α, α'-Trimethylpentanon $C_8H_{14}O$ gewonnen, Sdp. 152—153°; sein Semicarbazon $C_8H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 150—151°, sein Oxim $C_8H_{14}:NOH$ bei 60—62°. Durch Oxydation dieses Ketons mit Chromsäure wurde die erwähnte Ketosäure $C_8H_{14}O_3$, die α, α-Dimethyl-γ-acetylbuttersäure gewonnen. Die Ketosäure lieferte mit alkalischer Bromlösung α, α-Dimethylglutarsäure vom Smp. 76—80°.

Es gehen folgende Umsetzungen vor sich:



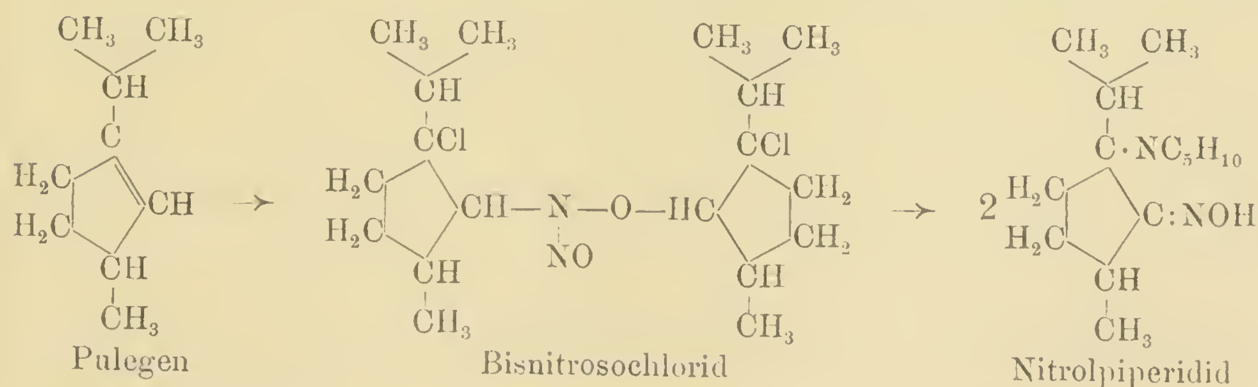
Pulenonoxim und Derivate. W. (A. **329**, 100) stellt das Oxim $C_9H_{16}NOH$



aus dem Pulenon dar (vgl. auch A. **289**, 357): Smp. 94—95°, Sdp.$_{12}$ = 117°. W. führt dieses Oxim in das Isoxim über, indem er in seine Lösung in getrocknetem Chloroform $POCl_3$ unter Eiskühlung einträgt: Smp. 96 bis 97°, Sdp.$_{27}$ = 145—150°; es ist schwach basisch, eine Amidosäure konnte aus ihm durch Aufspaltung bisher nicht gewonnen werden. — Das Pulenonoxim wurde von Wallach in Nonylensäurenitril $C_9H_{15}N$ übergeführt, indem er 5 g Oxim in 20 g Phosphoroxychlorid löste und 8 g Phosphorpentachlorid eintrug, oder indem er das Oxim einige Zeit mit Essigsäureanhydrid kochte: Sdp.$_{10}$ = 89—90°, Sdp. 216—217°. Es ist schwer verseifbar, am leichtesten beim Erhitzen mit Natriummethylat im Einschmelzrohr auf 180°; dabei entsteht eine Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$, Sdp.$_{23}$ = 143—147°, d_{20} = 0,9435, n_D = 1,4561. Bei der Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat wurden Aceton und β-Methylglutarsäure vom Smp. 86° gewonnen.

Pulegen C_9H_{16} und seine Derivate.

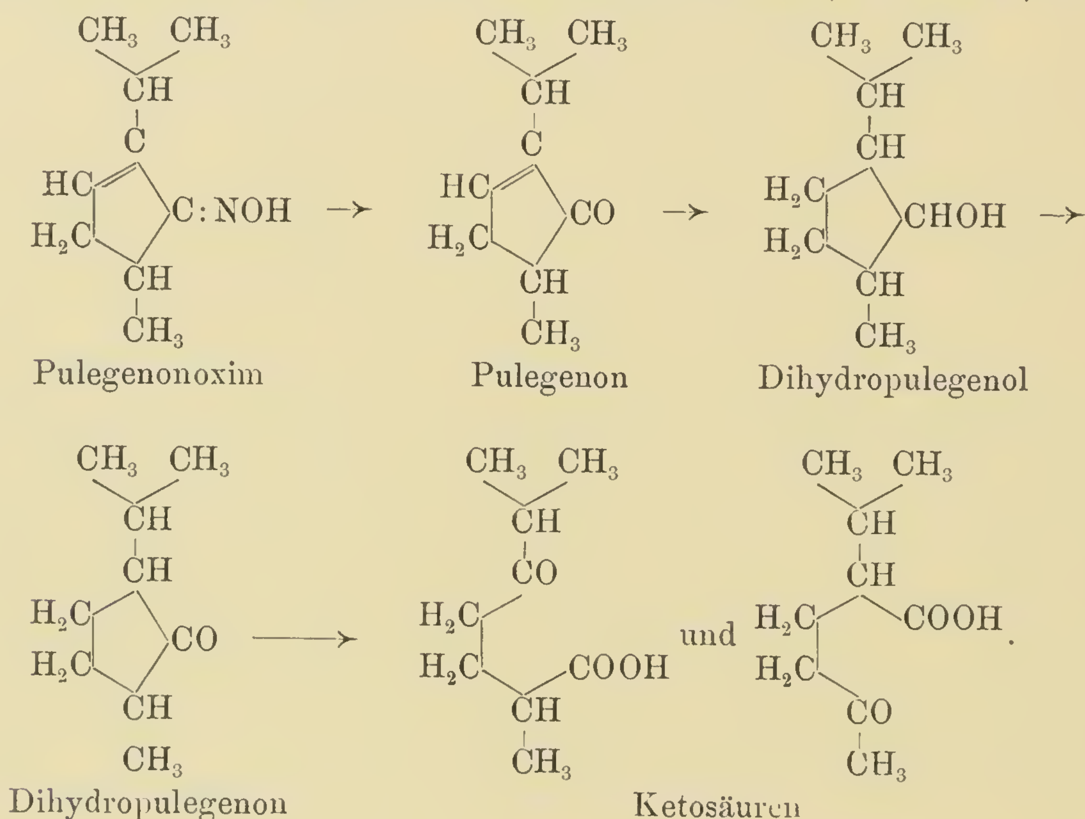
Wallach (A. **289**, 353; **327**, 131) zeigt, daß die Pulegensäure beim



Destillieren unter gewöhnlichem Druck CO_2 abspaltet und dabei einen Kohlenwasserstoff liefert, den er Pulegen nennt; Sdp. 138—140°, $d_{20}=0{,}79$, $n_D = 1{,}44$, M.R. = 41,37 (ber. für C_9H_{16}⌈ = 41,03). — BOUVEAULT und TÉTRY (Bl. III, **27**, 307) erhalten denselben Kohlenwasserstoff C_9H_{16} vom Sdp. 136—138°, indem sie Pulegensäureanilid beim Verseifen im Rohr auf über 200° erhitzen. — W. (A. **327**, 131) gibt für Pulegen an: Sdp. 138—139°, $d_{22} = 0{,}791$, $n_D = 1{,}4380$.

Das Pulegen-Bisnitrosochlorid $(C_9H_{16}\cdot NOCl)_2$. W. (A. **289**, 353; **327**, 131) findet dafür den Smp. 74—75°. — Das Pulegennitrolpiperidid $C_9H_{16}NO\cdot N\cdot C_5H_{10}$ schmilzt bei 106—107°.

Pulegenonoxim $C_9H_{14}:NOH$. Behandelt man (W., A. **327**, 133) das



Pulegenbisnitrosochlorid mit Na-Methylat, so entsteht unter HCl-Abscheidung das Oxim eines neuen Ketons, das Pulegenonoxim; es ist flüssig und hat: $Sdp._{15}$ = 123—126°, Sdp. 237—242°, flüssig. Seine Benzoylverbindung $C_9H_{14}NO\cdot CO\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 104—105°.

Das Pulegenon $C_9H_{14}O$ (Formel s. oben) wird aus dem Oxim beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure gewonnen (W., A. **327**, 133); das aus dem Semicarbazon regenerierte Pulegenon $C_9H_{14}O$ siedet von 189—190°, $d_{20} = 0{,}914$, $n_D = 1{,}4645$, M.R. = 41,70 (ber. für ein Keton $C_9H_{14}O$⌈ = 41,22). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht aus ihm Isobuttersäure.

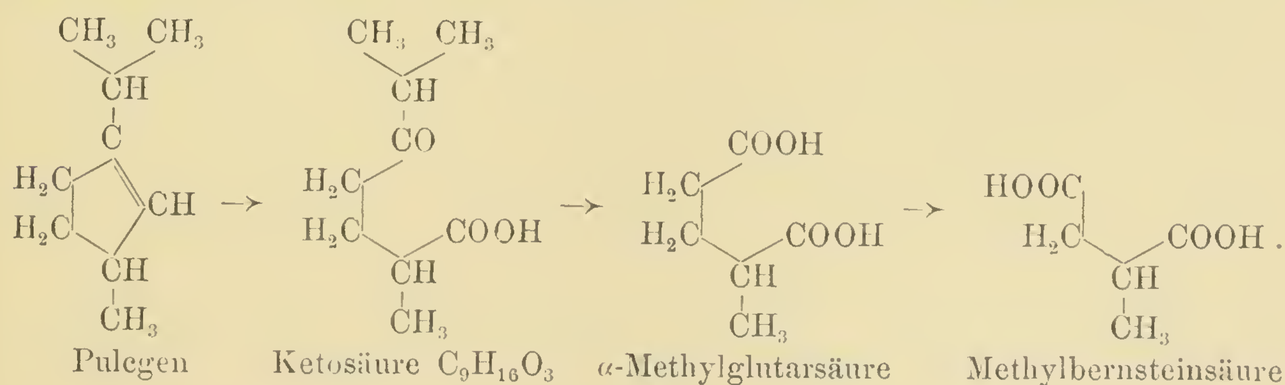
Das Dihydropulegenol $C_9H_{17}OH$ (Formel s. oben) entsteht aus dem Pulegenon durch Reduktion mittels Na und Alkohol (A. **327**, 135): $Sdp._{15}$ = 77—78°; außerdem entsteht dabei ein Pinakon, $Sdp._{15}$ = 205 bis 210°. Das Phenylurethan des Dihydropulegenols $CO<^{NHC_6H_5}_{NCOC_9H_{17}}$ schmilzt bei 81—82°.

Das Dihydropulegenon $C_9H_{16}O$ (Formel s. oben) wurde aus dem Dihydropulegenol durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure erhalten:

Sdp. 188—189°, $d_{20} = 0,889$, $n_D = 1,4439$; durch das Semicarbazon gereinigt: Sdp. 184—185° (konstant), $d_{20} = 0,8875$, $n_D = 1,440$, M. R. = 51,57 (ber. für ein Keton $C_9H_{16}O = 41,61$). Smp. des Semicarbazons $C_9H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ 193—195°, bei schnellem Erhitzen 198—199°; sein Oxim $C_9H_{16}:NOH$ schmilzt bei 77—78°.

Oxydation des Dihydropulegenons $C_9H_{16}O$. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde als hauptsächliches Oxydationsprodukt eine Ketosäure gewonnen, die mit Semicarbazid eine schwerlösliche Verbindung lieferte, und zwar eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$, deren Semicarbazon bei 164° deren Oxim bei 76—77° schmolz. Außer dieser Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ entstand noch eine zweite Ketosäure $C_9H_{16}O_3$, deren Semicarbazon niedriger schmolz (bei ca. 150°) und welche aus dem Semicarbazon in Freiheit gesetzt unter 15 mm Druck bei 154—155° siedete; mit alkalischer Bromlösung entstand aus dieser Säure wahrscheinlich α-Isopropylglutarsäure vom Smp. 94—95°. Über die Konstitution der ersteren Ketosäure vgl. die Oxydation des Pulegens.

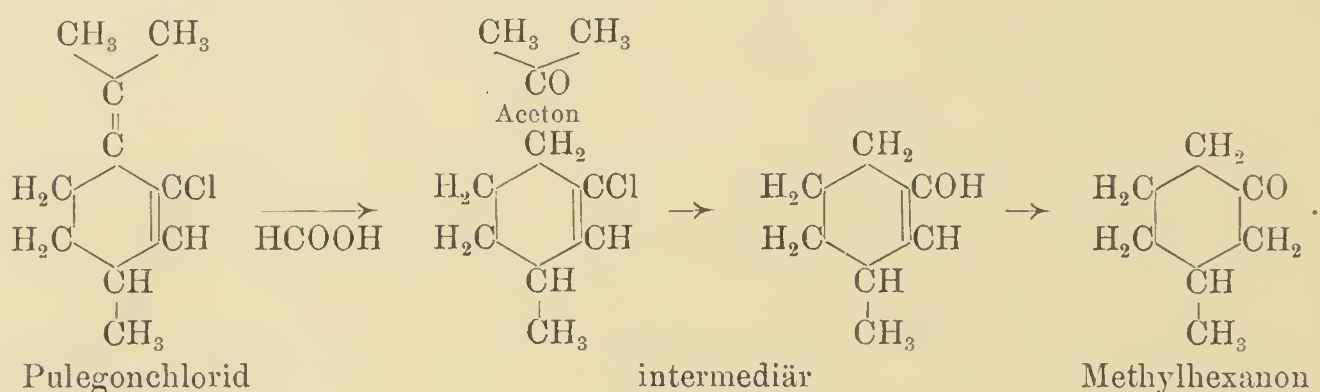
Oxydation des Pulegens. W. (A. **327**, 140) oxydiert das Pulegen mit $KMnO_4$, wobei Essig- und Buttersäure und als Hauptprodukt eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ gewonnen werden. Diese Säure gibt ein Semicarbazon $C_9H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ vom Smp. 164°; aus diesem Semicarbazon wurde die Säure regeneriert; sie hatten dann $Sdp._{15} = 164°$; die Oximsäure $C_9H_{16}O_2:NOH$ schmilzt bei 66—67°. Bei der Destillation der nicht ganz reinen Säure unter gewöhnlichem Druck scheint ein Keton $C_8H_{16}O$ zu entstehen, das amylacetatartig riecht. Zur Oxydation der Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ wurde alkalische Bromlösung verwendet, wobei Methylbernsteinsäure $C_5H_8O_4$ vom Smp. 110° entstand; ein etwas niedriger schmelzender Anteil war α-Methylglutarsäure. Die Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ ist identisch mit der von TIEMANN und SEMMLER bei der Oxydation des Carvenons (B. **31**, 2893) erhaltenen Ketosäure $C_9H_{16}O_3$. Ferner ist das Dihydropulegenon identisch mit dem Dihydrokampferphoron SEMMLERS (B. **35**, 1021; **37** [1904], 237). Wir haben folgende Umsetzungen:



Über die Einwirkung von Brom auf Pulegon vgl. auch KLAGES (B. **32**, 2564); es wird das Brom zu in Eisessig gelöstem Pulegon hinzugefügt. Das entstandene Bromid wurde fraktioniert; es wurde erhalten: 1. Fraktion, Sdp. 160—180°, 2. Fraktion, Sdp. 210—260°; die erste Fraktion bestand wesentlich aus Methylcyklohexanon, während die zweite Fraktion aus

Pulegon und m-Kresol bestand. — Auch die Einwirkung von PCl_5 auf Pulegon studierte KLAGES; er erhielt hierbei das

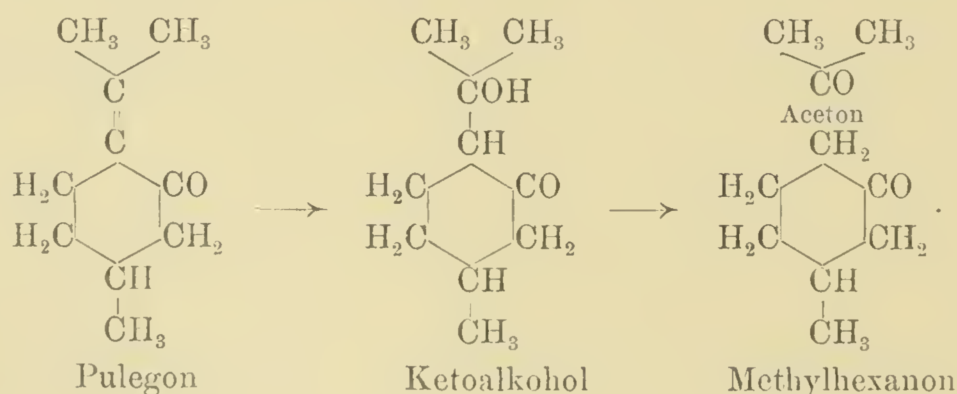
Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$: $d_{19} = 0{,}983$, $n_D = 1{,}49928$, M. R. = 50,21 (ber. für $C_{10}H_{15}Cl\ulcorner = 50{,}187$). Mit Brom im Überschuß behandelt entsteht daraus ein Produkt $C_{10}H_{11}Br_4Cl$; beim Destillieren dieses Tetrabromids mit Chinolin wurde ein Körper vom Sdp. 212—216° erhalten, der aber nicht Chlorcymol zu sein scheint. — Wird Pulegonchlorid mit Ameisensäure gekocht, so tritt Spaltung ein und es bildet sich Methylcyklohexanon, so daß die Ameisensäure das primär entstandene Chlorid verseift und Isomerisierung in das Keton bewirkt haben muß:



Pulegonchlorid — intermediär — Methylhexanon

Über die Einwirkung von PCl_5 auf Pulegon vgl. auch BARBIER (C. r. **114**, 126); der Genannte erhielt eine Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ aus der bei anhaltendem Kochen Cymol $C_{10}H_{14}$ entstand.

Verhalten der wasseranlagernden und wasserentziehenden Reagentien gegen Pulegon. Läßt man wasseranlagernde Mittel auf Pulegon einwirken, so findet die Anlagerung von H_2O an die doppelte Bindung statt und es entsteht primär ein Ketoalkohol $C_{10}H_{18}O_2$, der durch hydrolytische Spaltung in Methylhexanon und Aceton zerfällt:



Pulegon — Ketoalkohol — Methylhexanon

WALLACH (A. **289**, 338) nimmt die hydrolytische Spaltung vor, indem er 70 g Pulegon mit dem gleichen Volumen wasserfreier Ameisensäure zwei Tage lang am Rückflußkühler kocht. TIEMANN und SCHMIDT (B. **29**, 917) kochen Pulegon- oder α-Pulegonoxim mit alkoholischer Schwefelsäure. T. und SCH. (B. **30**, 23) führen die hydrolytische Spaltung des Isopulegons mit Ameisensäure durch, wobei in gleicher Weise Methylhexanon gebildet wird. ZELINSKY (B. **30**, 1532) vollzieht die Spaltung durch kurze Einwirkung von konz. H_2SO_4 in der Kälte. KLAGES (B. **32**, 2567) kocht 100 g

Pulegon mit 100 g wasserfreier Ameisensäure 10 Stunden lang, worauf er das gebildete Methylhexanon entfernt und von neuem mit Ameisensäure erhitzt usw. WALLACH (B. **32**, 3338) erhitzt das Pulegon mit Wasser im Autoklaven. — **Eig. des Methylhexanons:** WALLACH: Sdp. 169°, $d_{21} = 0{,}915$, $n_D = 1{,}4456$; das Semicarbazon $C_7H_{12}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 180°, das Oxim $C_7H_{12}:NOH$ bei 43—44°. Durch Reduktion geht das Oxim in cyklisches Heptylamin $C_7H_{13}NH_2$ über; das Carbamid $C_7H_{13}NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 178° (weitere Derivate s. später). Die Base ist identisch mit der niedrig siedenden Base aus Pulegon und Ammoniumformiat (A. **277**, 123). — TIEMANN und SCHMIDT (a. a. O.) finden: $d_{20} = 0{,}9093$, $n_D = 1{,}44305$. — ZELINSKY beobachtet (B. **30**, 1532) α^D im 0,5 dcm-Rohr $= + 5^0 14'$, $[\alpha]_D = +12{,}50^0$. — Über Methylhexanon und Methylhexanol s. auch die Angaben von KONDAKOW und SCHINDELMEISER (J. pr. II, **61** [1900], 477 und ZELINSKY (B. **34**, 2881).

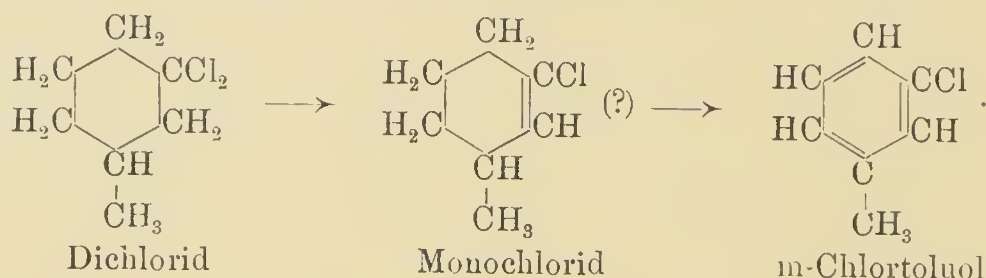
Durch Reduktion führt W. (A. **289**, 342) das Keton in den Alkohol $C_7H_{13}OH$ über, Sdp.$_{17}$ = 77°, Sdp. 175—176°, $d_{19} = 0{,}914$, $n_D = 1{,}4581$; ZELINSKY (B. **30**, 1534): Sdp. 173—174°, $d_{21/4} = 0{,}9137$, $n_D = 1{,}4575$, α_D (1 dcm-Rohr) $-3^0 14'$; das Jodid $C_{10}H_{13}J$ siedet unter 30 mm Druck bei 100—110°. Dieses Jodid spaltet beim Erwärmen mit Chinolin leicht Jodwasserstoff ab und geht in Tetrahydrotoluol C_7H_{12} über: Sdp. 103 bis 107°, $d_{20} = 0{,}806$, $n_D = 1{,}4445$ (vgl. auch ZELINSKY, B. **30**, 1532 sowie Z. und ZELIKOW, B. **34**, 3252, die ebenfalls einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12} aus dem Hexanol mit wasserfreier Oxalsäure erhalten). — Bei der Reduktion des Methylhexanons in ätherischer Lösung entsteht nach WALLACH (Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen **1897**, 314; C. **1898**, I, 574) neben Methylhexanol das Pinakon des Methylhexanons $C_{14}H_{26}O_2$ vom Smp. 74°, das beim Erwärmen oder bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser verliert und alsdann den Smp. 101—102° hat.

ZELINSKY (Ж. **29**, 274; C. **1897**, II, 344) findet für das Hexanon: Sdp.$_{743}$ = 168,5—169°, $d_{19/4} = 0{,}9111$; Z. ist der Meinung, daß beim Erhitzen des Jodürs mit HJ (1,96) auf 280—290° das Dimethylpentamethylen entsteht: Sdp. 93—96°, $d_{19/4} - 0{,}7564$, $n_D = 1{,}4176$. Reines Methylhexamethylen C_7H_{14} stellte Z. aus dem β-Methylhexamethylenalkohol durch Behandlung mit bei 0° gesättigter HBr-Lösung durch Reduktion des hierbei erhaltenen Bromürs $C_6H_{10}(CH_3)Br$ (Sdp.$_8$ = 61,5—62°) mit Zink und Salzsäure in der Kälte dar usw.: $d_{19/4} = 0{,}7693$, Sdp. 101°, $n_D = 1{,}4243$ usw.

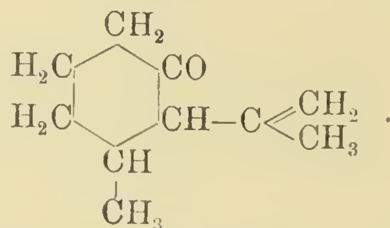
Durch Oxydation des Methylhexanons (W., A. **289**, 344) wurde eine Dicarbonsäure vom Smp. 69° erhalten, in der α-Methyladipinsäure vermutet wurde. — MARKOWNIKOW (B. **33**, 1908) gibt den Smp. der durch Oxydation mit HNO_3 erhaltenen α-Methyladipinsäure zu 52—53° an. — BOUVEAULT und TÉTRY (Bl. III, **25**, 441) beschäftigten sich ebenfalls mit der Oxydation des Pulegons und Methylhexanons; sie erhalten bei der Oxydation mit HNO_3 keine Spur α-Methyladipinsäure, sondern nur β-Methyladipinsäure. — MARKOWNIKOW (Ж. **35**, 381; C. **1903**, II, 289) kommt auf die Oxydation des β-Methylhexanons zurück und gibt an, α-

und β-Methyladipinsäure hierbei erhalten zu haben. Vgl. weiteres über diese Säuren unter Oxydation des Pulegons.

Beim Bromieren des Methylhexanons in der Wärme erhielt KLAGES (B. **32**, 2567) m-Kresol vom Sdp. 195—200°. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Methylcyklohexanon gewinnt KL. das Dichlorid $C_7H_{12}Cl_2$, welches unter HCl-Abspaltung in Tetrahydromonochlortoluol $C_7H_{11}Cl$ übergeht, Sdp. 160—170°, $d_{18} = 1{,}021$, $n_D = 1{,}48891$; dieses Chlorid geht mit Brom usw. behandelt in m-Chlortoluol über:

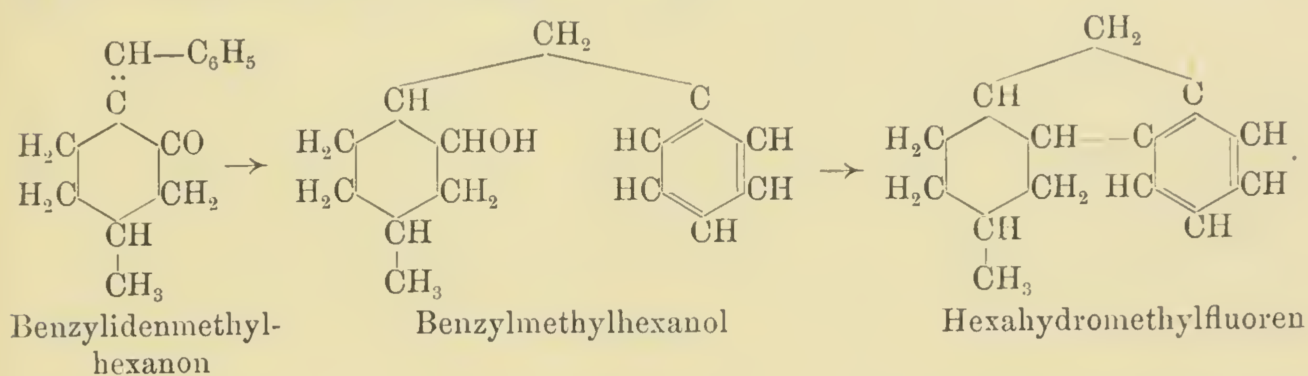


Synthetisches Pulegon $C_{10}H_{16}O$ (Formel s. unten). Über die Kondensation von Methylhexanon und Aceton berichtet WALLACH (B. **29**, 2955; A. **300**, 268); es sollte ev. Pulegon erhalten werden. Aus dem bei 144° schmelzenden Semicarbazon $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CONH_2$ wurde das synth. Pulegon regeneriert: $Sdp._{14} = 94—95°$, Sdp. 214—215°, $d_{20} = 0{,}918$, $n_D = 1{,}46732$, M. R. = 45,97 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{16}O|^{=}$ = 45,82). Es war stark rechtsdrehend, im Geruch kaum vom natürlichen Pulegon zu unterscheiden, lieferte ein flüssiges Oxim $C_{10}H_{16}:NOH$, $Sdp._{15} = 145°$; ließ sich jedoch nicht zu Menthol reduzieren und auch nicht hydrolytisch spalten; es wurde weiter mit Benzaldehyd kondensiert zur Benzylidenverbindung $C_{17}H_{20}O$ vom Smp. 83—84°. Das synth. Pulegol $C_{10}H_{17}OH$ wurde aus dem synthetischen Pulegon durch Reduktion mit Na und Alkohol erhalten: $Sdp._{15} = 103—104°$, Sdp. 215°, $d_{20} = 0{,}912$, $n_D = 1{,}4792$; durch Behandlung mit P_2O_5 entstand aus dem Alkohol ein Terpen $C_{10}H_{16}$, Sdp. 170—180°, $d_{18} = 0{,}823$, $n_D = 1{,}4601$, M. R. = 45,27 (ber. für $C_{10}H_{16}|^{2}$ = 45,24). W. ist der Meinung, daß diesem synthetischen Pulegon ev. folgende Formel zukommt:

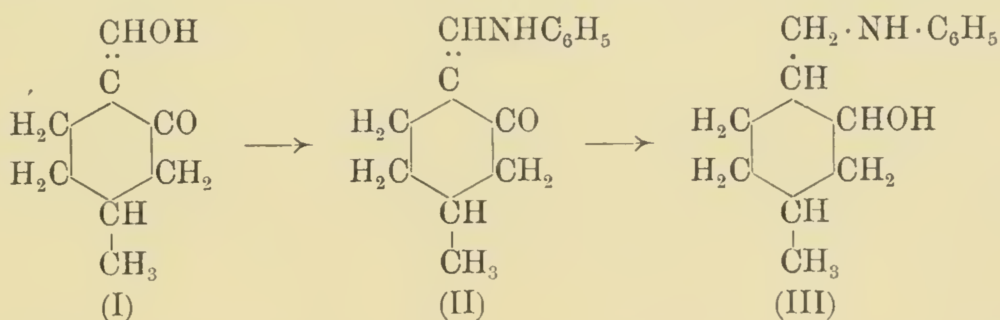


Benzylidenverbindung des Methylhexanons $C_7H_{10}O:CH\cdot C_6H_5$ schmilzt bei 59° W. (B. **29**, 1596, 2960). Das Oxim schmilzt bei 109 bis 110° und geht bei der Reduktion mit Na und Alkohol in eine gesättigte Base $C_6H_9{\lt}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C_6H_5\\ CH_3\\ NH_2\end{smallmatrix}$, Sdp. 235—245° über; das Carbamid $C_{14}H_{19}NH\cdot CO\cdot NH_2$ schmilzt bei 185°, die Acetylverbindung $C_{14}H_{19}NH\cdot CO\cdot CH_3$ bei 168°. Das Benzylmethylhexanol $\begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot CH_2\\ CH_3\end{smallmatrix}{>}C_6H_9OH$ wird durch

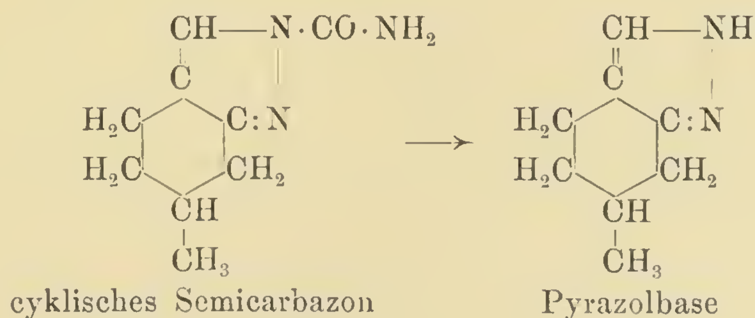
Reduktion des Benzylidenmethylhexanons gewonnen; Smp. 97°. Dieser Alkohol geht durch Wasserentziehung mittels P_2O_5 in das Hexahydromethylfluoren $C_{14}H_{18}$ über: Sdp.$_{14}$ = 128°, d_{20} = 0,99, n_D = 1,5455, M. R. = 59,44 (ber. für $C_{14}H_{18}|^{\overline{3}}$ = 59,05):



Oxymethylenmethylcyklohexanon $C_7H_{10}O$: CHOH (I). Die



Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (C. **1901**, I, 1025) gewinnen diese Verbindung und stellen durch Einwirkung von Anilin das Anilidomethylenmethylcyklohexanon (II) dar, gelbe Kristalle, Smp. 170—171°, und hieraus das Methylhexahydrooxybenzylanilin (III) vom Smp. 126—127°. Wallach (A. **329**, 119) fand den Sdp. des Oxymethylen-1, 3-methylhexanons (I) unter 12 mm Druck bei 85°; es lieferte beim Zusatz von Semicarbazid sofort ein cyklisches Semicarbazon $C_9H_{13}ON_3$, Smp. 154—157°; dieses



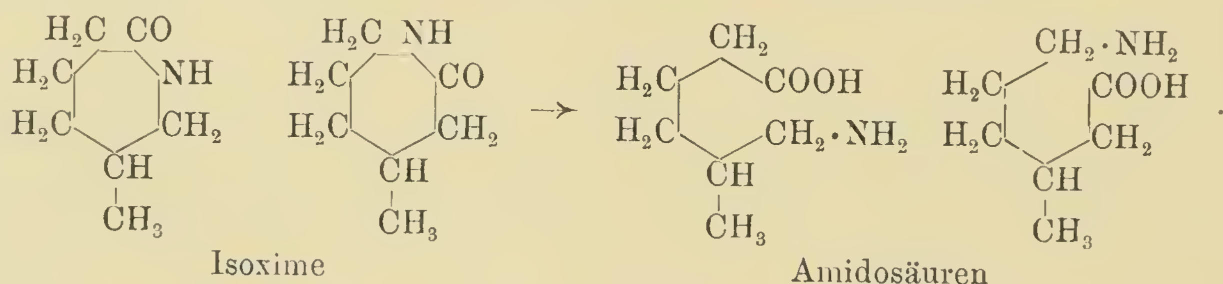
cyklische Semicarbazon geht beim Kochen mit Schwefelsäure in das Pyrazol $C_8H_{12}NH_2$ über, Smp. 99—100°; das Chlorhydrat $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$ ist in Wasser sehr leicht löslich; das Pikrat $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ schmilzt bei 136—138°: das Silbersalz $(C_8H_{12}N_2)_2NO_3Ag$ schmilzt bei 137—139°.

Methylhexanonoxim und seine Derivate. Das Oxim C_7H_{12} : NOH (W., A. **289**, 339) schmilzt bei 43—44°. Nach Zelinsky (B. **30**,

1533) hat es: Sdp.$_8$ = 110°, Sdp.$_{760}$ = 216—217°; es sublimiert nach TIEMANN u. SCHMIDT (B. **29**, 917) schon bei Zimmertemperatur. — WALLACH (C. **1898**, I, 574) findet, daß bei der Einwirkung von PCl_5 auf Methylhexanonoxim zwei isomere Verbindungen $C_7H_{13}ON$ entstehen, das α-Isoxim und das β-Isoxim (vgl. weiter unten).

Die Einwirkung von PCl_5 auf Methylhexanonoxim studiert W. (A. **309**, 2) und zeigt, daß nur 50°/$_0$ Ausbeute an Umwandlungsprodukt erhalten werden; die Ausbeute kann auf 80°/$_0$ gesteigert werden, wenn man anstatt PCl_5 konz. H_2SO_4 anwendet. Das Rohisoxim siedet unter 14 mm Druck konstant bei 154—155°, unter gewöhnlichem Druck bei 278 bis 279°, ist aber nicht einheitlich; das schwerer lösliche α-Oxim schmilzt bei 104—105°, $\alpha_D = -3{,}244°$ (Alkohol); das leichter lösliche β-Oxim schmilzt bei 65—66°; letztere Verbindung entsteht bei der Umlagerung in überwiegender Menge.

Über eine Fortsetzung der Arbeit berichtet W. (A. **312**, 191), woselbst auch Trennung des α- und β-Isoxims angegeben ist: das α-Isocyklomethylhexanonoxim schmilzt bei 105°, $[\alpha]_D = -36{,}12°$, das β-Isocyklomethylhexanonoxim schmilzt bei 68—69°, $[\alpha]_D = -22{,}206°$. W. spricht nunmehr die beiden Isoxime als chemisch verschieden an: ihnen können vielleicht folgende beiden Formeln zukommen:



Isoxime Amidosäuren

W. (A. **312**, 195) spaltet die beiden isomeren Isoxime mit Hilfe von konz. Salzsäure zu salzsauren Amidosäuren auf. Die Amidosäure aus dem α-Isoxim schmilzt bei 187—188°, während die Amidosäure aus dem β-Isoxim bei 145—147° schmilzt. Mit Natriumnitrit usw. wurden aus den Amidosäuren Oxy- bzw. ungesättigte Säuren erhalten: die ungesättigte Säure aus der β-Amidosäure siedete bei 220—225°.

Die Reduktion der Isoxime führt WALLACH (A. **324**, 296) gleichfalls aus. Das Basengemisch aus dem α-Isoxim wurde fraktioniert destilliert: 1. Sdp. 120—140° (wenig), 2. 140—150° (Hauptmenge 142—145°), 3. 150 bis 160° (Hauptmenge bei 155°, Zwischenfraktion bei 235° (minimale Mengen), 4. 245—249°, 5. Nachlauf bis 255°. Die Fraktionen 2 und 3 enthielten sauerstofffreie Produkte, Fraktion 4 war sauerstoffhaltig. Fraktion 3 enthält eine cyklische, sauerstofffreie, sekundäre Base $C_7H_{15}N$; Fraktion 5 enthält wahrscheinlich eine aliphatische Base $C_7H_{17}ON$. Die Fraktionierung der Basen aus β-Isoxim ergab folgendes: 1. 115—120°, 2. 130—140°, 3. 140—150°, 4. 150—160°, 5. 160—170°, 6. 242—245°. Fraktion 2 enthält wahrscheinlich eine Verbindung $C_7H_{15}N$, Fraktion 4 eine cyklische sekundäre Base; hinsichtlich weiterer Angaben vgl. Originalarbeit. „In den beiden sauerstofffreien cyklischen Basen, welche aus den

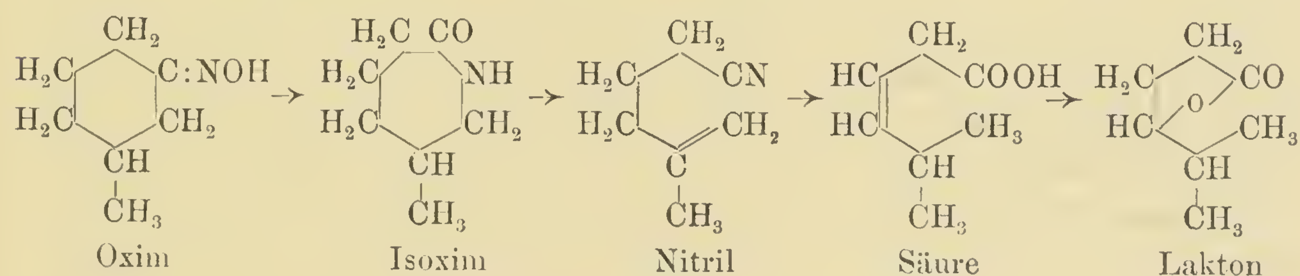
isomeren Isoximen des Cyklomethylhexanons erhalten wurden, wird man es höchstwahrscheinlich mit dem β- und γ-Methylhexamethylenimin



zu tun haben."

Das Methylhexanonsemioxamazon $C_7H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ vom Smp. 153—154° gewinnen KERP und UNGER (B. **30**, 593). — Das Phenylcarbaminsäurehydrazon des Methylhexanons $C_7H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ vom Smp. 169—170° erhalten BORSCHE und MERKWITZ (B. **37**, 3181).

WALLACH (A. **309**, 6) zeigt, daß bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Methylhexanonoxim: 1. neutrale und 2. basische Verbindungen entstehen. Die neutralen Verbindungen werden durch fraktionierte Destillation getrennt: a) Sdp. 46—73°, b) 103—115°, c) 175—185°; Fraktion a) besteht aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, besonders C_6H_{10}, einem Homologen des Isoprens. Fraktion b) bildet ein Gemenge von Toluol und Dihydrotoluol. Fraktion c), das Hauptprodukt, enthält hauptsächlich das Nitril einer ungesättigten Säure $C_6H_{11}CN$ (ev. Isomere). Durch Verseifung des Nitrils wurde eine Heptylensäure $C_7H_{12}O_2$ gewonnen: $Sdp._{12}$ = 120—121°, bei gewöhnlichem Druck = 219—222°, d_{22} = 0,943, n_D = 1,44204, M. R. = 35,92 (ber. für eine ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2|^{=}$ = 35,63), das Amid $C_7H_{11}ONH_2$ schmilzt bei 68—70°. Die Säure $C_7H_{12}O_2$ läßt sich in ein isomeres Lakton $C_7H_{12}O_2$ überführen: Sdp. 116—120°; ev. liegen folgende Umsetzungen vor:

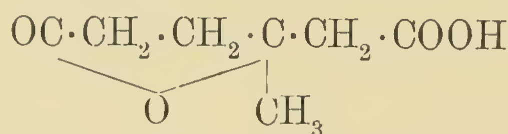


Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß sich während der Verseifung die doppelte Bindung verschiebt, auch kann ein δ-Lakton vorliegen. — Die basischen Verbindungen stellten ein Gemenge dar; aus allen Fraktionen konnte ein Pikrat $C_7H_9N\cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ vom Smp. 163—164° erhalten werden, so daß ein Lutidin vorliegt (vgl. Originalarbeit).

Über weitere Arbeiten, betreffend Methylhexanon und seine Derivate, siehe: v. BAEYER u. VILLIGER (B. **33**, 861): Einwirkung des CAROschen Reagenses auf Methylhexanon. — LÉSER (Bl. III, **23**, 372): Acetylmethylhexanon aus Methylhexanon, Äthylacetat und Natrium. — VON BRAUN (A. **314**, 168): Kondensation von Methylhexanon mit α-Brompropionsäure- und α-Bromisobuttersäureester. — SABATIER u. MAILHE (C. r. **140**, 350): Über die drei Methylcyklohexanone und die entsprechenden Alkohole. —

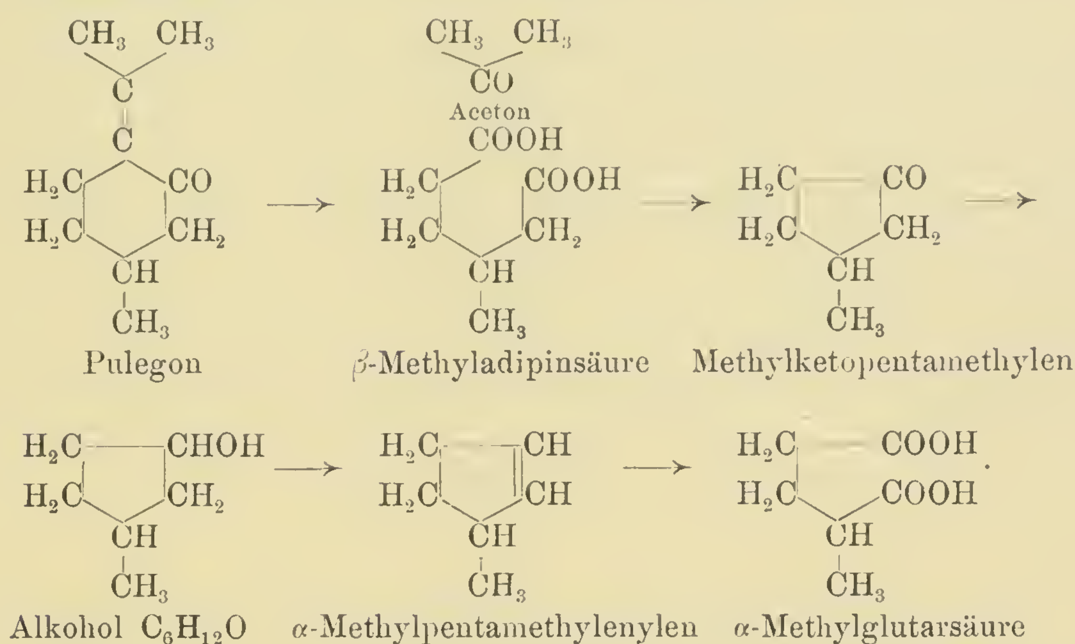
MARKOWNIKOW (A. **341**, 136): Halogenderivate des 1-β-Methylcyklohexanols. — HALLER u. MARCH (Bl. III, **33**, 969; C. **1905**, II, 1179): Einwirkung aromatischer Aldehyde auf β-Methylcyklohexanolnatrium. — WALLACH (A. **314**, 151): Kondensation mit Bromessigsäureester und Zinkspänen; (A. **329**, 368): Überführung von 1,3- in 1,2-Methylcyklohexanon; (A. **332**, 337; Chemik.-Ztg. **27** [1903], 949): Über die optische Isomerie der Oxime des β-Methylcyklohexanons; (A. **343**, 64; **346**, 259): 1,3-Methylcyklohexanon und Ammoniumformiat; (A. **346**, 253): Konstitutionsbestimmung der Isoxime des 1,3-Methylcyklohexanons; (A. **347**, 339): Über die β-Methylcyklohexenessigsäure.

Oxydationsprodukte des Pulegons. SEMMLER (B. **25** [1892], 3515) oxydierte das Pulegon mittels Kaliumpermanganat zu β-Methyladipinsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$ und Aceton. Die β-Methyladipinsäure hatte den Smp. 84,5°, siedete unter 14,5 mm Druck bei 210 bis 212° und war rechtsdrehend. Eine Lösung von 5 g Säure in 10 g 94%igen Alkohol lenkten bei 1 dcm Säulenlänge + 2° ab. Durch weitere Oxydation wurde aus ihr die γ-Valerolakton-γ-essigsäure



erhalten, Smp. 60—65°. Der β-Methyladipinsäurediäthylester $C_{11}H_{20}O_4$ aus obiger Säure zeigte: Sdp.$_{10}$ = 126,5°, d_{20} = 1,0001, n_D = 1,4335, M.R. = 56,19 (ber. 56,15). Durch Destillation des Kalksalzes der β-Methyladipinsäure gewann S. das β-Methylketopentamethylen $C_6H_{10}O$: Sdp.$_{13}$ = 42,5—44°, Sdp. 141—143°, d_{20} = 0,9042, n_D = 1,4330, M.R. = 28,08 (ber. für ein Keton $C_6H_{10}O$ = 27,80), optisch aktiv und drehte in 50%iger Lösung bei 100 mm Säulenlänge +61° 30′. Das Keton liefert mit Hydroxylamin das β-Methylketoximpentamethylen C_6H_{10}: NOH, Smp. 81,5°, Sdp.$_{12}$ = 98—99°; es entsteht außerdem ein zweites Oxim, das leichter löslich ist; beide Oxime sind optisch aktiv, das höherschmelzende dreht in 33,3%iger alkohol. Lösung +10°. Das β-Methylpentamethylenylamin $C_6H_{13}N$ wird durch Reduktion aus dem Oxim gewonnen: Sdp.$_{12}$ = 42°. Das β-Methylpentamethylenol $C_6H_{12}O$ (vgl. unten) entsteht aus dem Amin durch Behandlung mit salpetriger Säure: Sdp.$_{12}$ = 48—50°. — S. (B. **26**, 774) berichtet über das β-Methyladipinsäuredichlorid $C_7H_{10}\cdot Cl_2O_2$: Sdp.$_{10}$ = 117—119°, d_{20} = 1,2201, n_D = 1,4709, M.R. = 45,08 (ber. 44,59); es dreht rechts. Das β-Methyladipinsäureamid $C_7H_{10}O_2(NH_2)_2$ schmilzt bei 191° und ist ebenfalls rechtsdrehend. Das β-Methylpentamethylenol $C_6H_{12}O$ wird durch Reduktion des Ketons mit Na und Alkohol gewonnen; d_{20} = 0,9169, n_D = 1,4521, außerdem entsteht dabei das zugehörige Pinakon (Sdp. 244°). Das α-Methylpentamethylenylen C_6H_{10} wird gewonnen durch Behandlung des Alkohols $C_6H_{12}O$ mit $ZnCl_2$: Sdp. 69—71°, d_{20} = 0,7851, n_D = 1,4201; es liefert bei der Oxydation α-Methylglutarsäure vom Smp. 77,5°. Wir

haben demnach bei den von Semmler beschriebenen Oxydationsprodukten folgende Umsetzungen:



Barbier (C. r. **114**, 126) hatte Pulegon mit Chromsäuremischung oxydiert und dabei ebenfalls eine Säure $C_7H_{12}O_4$ vom Smp. 89—91° erhalten, die er jedoch als Propylbernsteinsäure ansprach. — Markownikow (B. **33** [1900], 1908) beschäftigt sich ebenfalls mit der Oxydation des Pulegons; auch er konstatiert das Entstehen großer Mengen von β-Methyladipinsäure. Ob bei der Oxydation des Pulegons jedoch in geringen Mengen auch α-Methylglutarsäure entsteht, wird nicht entschieden, sondern es wird nur das Auftreten großer Mengen von Oxalsäure konstatiert. — Bouveault und Tétry (Bl. III, **25**, 441; C. **1901**, I, 1151) kommen zu denselben Resultaten wie Semmler. — Markownikow (Ж. **35**, 226; C. **1903**, II, 287) kommt auf die Oxydation des Menthons, Pulegons und β-Methylhexanons zurück. Je nach den Bedingungen will M. 50—70% nichtflüchtige Säuren, darunter 30—45% β-Methyladipinsäure und aktives Brenzweinsäureanhydrid, erhalten haben. Von den Oxydationsprodukten gibt M. an, folgende mehr oder weniger sicher identifiziert zu haben: Isobutyrylmethylvaleriansäure, β-Methyladipin-, β-Acetopropion-, β-Oxymethyladipin-, γ-Oxymethyladipin-(2)-, Brenzwein-, Methylisopropyladipin- (?), Isobutter-, Essig- und Propionsäure. Diejenigen Oxysäuren, die imstande sind, Laktone zu bilden, wurden als letztere erhalten. Diese Oxydationsprodukte beziehen sich mehr oder weniger auf Menthon bzw. β-Methylhexanon. — Zur Oxydation des Pulegons mit $KMnO_4$ ist zu bemerken, daß dabei fast ausschließlich β-Methyladipinsäure und Aceton entstehen. — Zur Oxydation von Menthon, Pulegon und β-Methylhexanon siehe auch Speranski, C. **1902**, I, 1221.

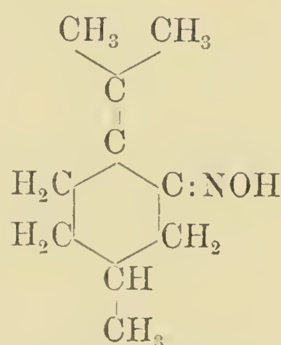
Die β-Methyladipinsäure ist verschiedentlich erhalten worden, so bei der Oxydation des Menthons, der Oxymenthylsäure (Beckmann und Merländer, A. **289**, 378, sowie Manasse und Rupe, B. **27**, 1818); ferner bei der Oxydation von 2,6-Dimethyloktanol(3)-säure(8) (v. Baeyer und Oehler, B. **29**, 30); ferner bei der Oxydation von Citronellal bzw. Citronell-

säure (SEMMLER, B. **26**, 2257 und TIEMANN und SCHMIDT, B. **29**, 908, 923); auch bei der Oxydation von Isopulegol entsteht diese Säure (T. und SCH., B. **30**, 25). Der Schmelzpunkt wird verschieden angegeben, je nachdem die aktive Mod. vorliegen oder die i-Mod. Nach WAGNER (B. **27**, 1642) liegt der Smp. bei 93—94,5°, indem die erstarrte Probe sofort wieder erhitzt bei 84,5° schmilzt; jedenfalls schmelzen die akt. Mod. niedriger als die i-Mod., so daß man sagen kann, daß die akt. Mod. bei 84,5°, die i-Mod. bei 93—94° schmilzt.

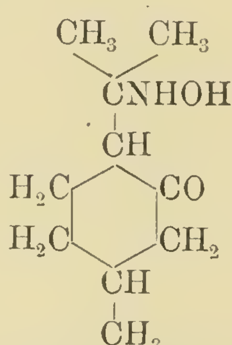
HARRIES (A. **343**, 334) berichtet über die Einwirkung von Ozon auf Pulegon. In Chloroformlösung liefert das Pulegon nach ihm ein Ozonid wie das Mesityloxyd, während bei Gegenwart von Wasser eine aldehydische Substanz entsteht, die beim Stehen an der Luft anscheinend in Methyladipinsäure oder eine homologe Säure übergeht.

Verhalten des Pulegons gegen Derivate des Stickstoffs (Hydroxylamin, Semicarbazid, salpetrige Säure usw.).

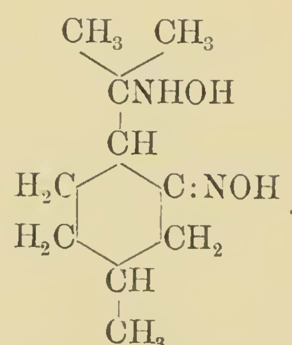
Das Pulegon ist imstande, genau so wie z. B. das Carvenon, ein normales Oxim zu geben und ein sog. Dioxim zu liefern; jedoch kann es außerdem ein Oxaminopulegon bilden.



normales Oxim



Oxaminopulegon

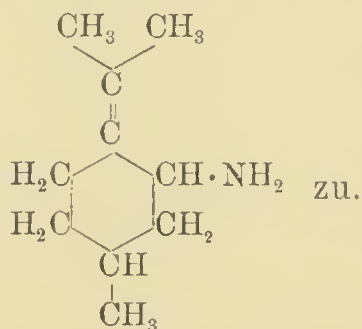


Oxaminooxim

Normales Oxim $C_{10}H_{16}$: NOH. BARBIER (C. r. **114**, 126; B. **25**, Ref. 110) gibt an, daß das Pulegon ein Oxim $C_{10}H_{16}$: NOH liefert, Sdp.$_{48}$ = 170°, welches durch kochende verd. Schwefelsäure in ein Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ übergeht. — WALLACH (A. **277**, 160) berichtet, ebenfalls ein normales Pulegonoxim erhalten zu haben, das am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werde. Zur Darstellung wurden z. B. 25 g Keton in 100 ccm Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 25 g Hydroxylaminchlorhydrat in 28 ccm Wasser versetzt; in die warme Flüssigkeit läßt man alsdann eine ebenfalls warme Auflösung von 25 g Ätzkali in 20—25 g Wasser einfließen (A. **277**, 133) (vgl. weiter unten). Nach W. schmilzt das Pulegonoxim $C_{10}H_{16}$: NOH bei 118—119°; beim Erwärmen des kristallisierten Oxims mit verd. H_2SO_4 wird sofort Pulegon regeneriert. — W. (A. **289**, 347) gibt zur Darstellung des normalen Pulegonoxims neuerdings folgende Vorschrift an: zu einer Lösung von 10 g Pulegon im 3fach. Vol. absol. Alk. setzt man 10 g Kali in 5 g Wasser gelöst hinzu: in die etwa 80° warme Flüssigkeit werden alsdann unter gutem Um-

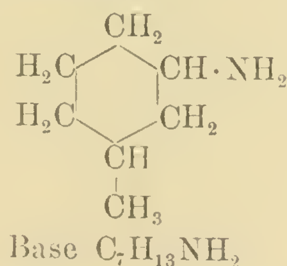
schütteln 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, ziemlich schnell eingetragen und darauf wird noch 10 Minuten lang die Temperatur auf 80° gehalten; Ausbeute ist nicht befriedigend.

Durch Reduktion des normalen Pulegonoxims (W., A. **277**, 161; **289**, 347) mit Na und Alkohol entsteht eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$, welche nicht Menthylamin ist; diese Base wurde durch das ll. Oxalat hindurch gereinigt: Sdp. 205—210°; sie erstarrt beim Abkühlen zu einer erst gegen + 50° schmelzenden, kristallinischen Masse. Das Carbamid $C_{11}H_{20}ON_2$ schmilzt bei 104—105°, der Phenylharnstoff $CO<^{NH \cdot C_{10}H_{17}}_{NH \cdot C_6H_5}$ bei 154 bis 155°. Möglicherweise kommt demnach dieser Base $C_{10}H_{17}NH_2$ die Konstitution



zu.

Über zwei Basen aus dem Pulegon berichtet ferner WALLACH (A. **272**, 122), wenn er Pulegon in üblicher Weise mit Ammoniumformiat im Einschmelzrohr erhitzt; es resultierten zwei Basen, von denen die eine bei 160—170°, die andere erst gegen 250° siedete. Die niedrig siedende Base gab ein Chlorhydrat $C_7H_{15}N \cdot HCl$ vom Smp. 174—176° und eine Platinchloridverbindung $(C_7H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Die hochsiedende Base unterschied sich von der niedrig siedenden durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze, indem z. B. das Nitrat und Nitrit fast ganz unlöslich sind. WALLACH (A. **289**, 340) zeigt alsdann, daß durch Reduktion des Oxims des β-Methylhexanons $C_7H_{12}:NOH$ eine Base $C_7H_{13}NH_2$ erhalten wird, deren Carbamid $C_7H_{13}NH \cdot CO \cdot NH_2$ bei 178° schmolz; diese Base ist nach W. identisch mit der niedrig siedenden aus dem Pulegon erhaltenen, denn letztere siedete bei 151° und lieferte ein bei 177° schmelzendes Carbamid. Dieses Amin wurde mit salpetriger Säure in den Alkohol, letzterer in das Keton $C_7H_{12}O$ übergeführt, dessen Semicarbazon vom Smp. 177° sich als identisch mit demjenigen des β-Methylhexanons ergab. Die hochsiedende Base war das Di-cyklomethylhexylamin $(C_7H_{13})_2NH$, Sdp. 273°; sie erstarrt in der Kälte zu nadelförmigen Kristallen. Der Base $C_7H_{13}NH_2$ kommt demnach die Formel



Base $C_7H_{13}NH_2$

zu, während die hochsiedende die entsprechende sekundäre Base $(C_7H_{13})_2NH$

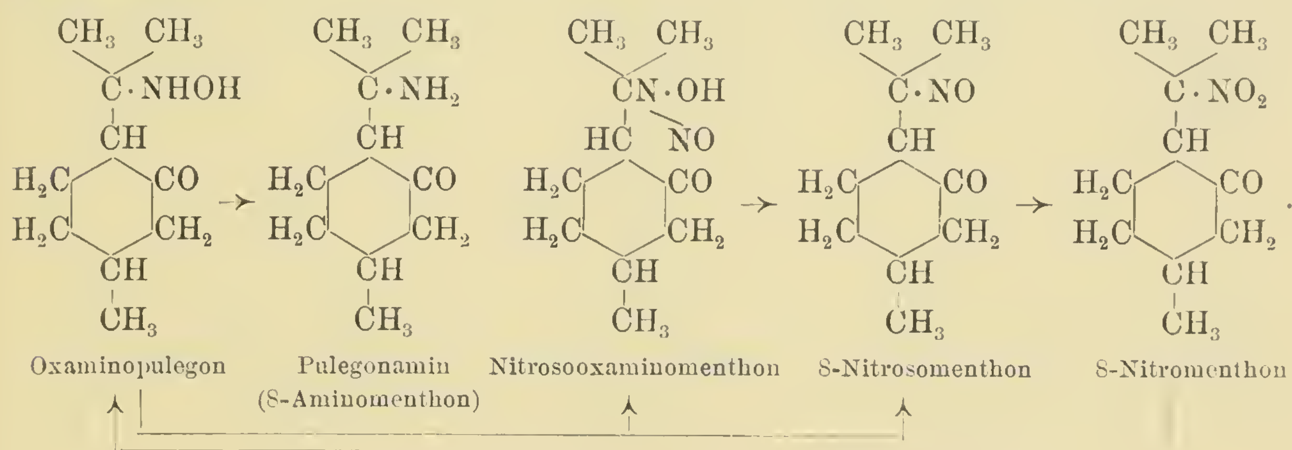
ist. Bei der Behandlung des Pulegons mit Ammoniumformiat muß demnach hydrolytische Spaltung in β-Methylcyklohexanon und Aceton vor sich gegangen sein.

Oxaminopulegon $C_{10}H_{16}O \cdot NH_2OH$ (Konstitution s. oben). Beckmann u. Pleissner (A. **262**, 6) gewinnen bei der Behandlung einer Lösung von Pulegon und salzsaurem Hydroxylamin in 90%igem Alkohol mit der berechneten Menge doppeltkohlensauren Natriums usw. eine Verbindung $C_{10}H_{19}O_2N$ vom Smp. 157°, deren Konstitution von ihnen nicht sofort erkannt wurde; es war dies eins der ersten sog. anormalen wasserhaltigen Oxime. Es hatte $[\alpha]_D = -83{,}44°$, löste sich in verd. Säuren auf, war gegen Schwefelsäure relativ beständig und reduzierte sowohl Fehlingsche Lösung, als auch ammoniakalische Silberlösung; seine Salzsäureverbindung $C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl$ (a. a. O., S. 9) schmolz bei 117—118°, sein Bromhydrat bei 111°; letzteres hatte $[\alpha]_D = -32{,}43°$ und war rhombisch. Der Benzoylester $C_{10}H_{18}ONO \cdot OC \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 137—138°, der Acetylester $C_{12}H_{21}O_3N$ bei 149°. — Über die Kristallform vgl. Fock (C. **1892**, I, 476). — Wallach (A. **289**, 349) reduzierte alsdann das wasserhaltige Pulegonoxim vom Smp. 157° und erhielt bei der Reduktion andere Produkte als bei jener des normalen Oxims, jedoch werden keine weiteren Angaben hierüber gemacht.

Harries u. Roeder (B. **31** [1898], 1809) berichten über das Pulegonhydroxylamin und zeigen, daß es ein Oxaminooxim ist. H. und R. beschreiben ein Oxalat vom Smp. 145°. Bei der Oxydation des Oxaminooxims in wäßriger alkoholischer Lösung entsteht eine tief saphirblaue Färbung unter Bildung eines wahren Nitrosokörpers, des 8-Nitrosomenthons vom Smp. 35°; letzterer liefert bei Behandlung mit Salpetersäure 8-Nitromenthon vom Smp. 80°. — Über die Reduktion des 8-Nitromenthons mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung berichten Harries und Schauwecker (vgl. Schauwecker, Diss. Berlin **1901**; B. **36**, 659). — Harries und Roeder (B. **32**, 3357) kommen auf das Pulegonhydroxylamin zurück und bestätigen dafür den Smp. 157—158°. Das Pulegonhydroxylaminoxalat $(C_{10}H_{16}ONH_2OH) \cdot (COOH)_2$ schmilzt bei 151—152°; für das 8-Nitrosomenthon beobachten die Genannten nunmehr den Smp. 96°, für das 8-Nitromenthon den Smp. 80°; bei Behandlung des Pulegonhydroxylamins mit salpetriger Säure erhalten sie eine weiße Kristallmasse, die wahrscheinlich das Nitrosamin des Pulegonhydroxylamins darstellt.

Das Pulegonamin $C_{10}H_{19}ON$ (8-Aminomenthon) erhalten zuerst Beckmann und Pleissner (A. **262**, 12), indem sie Oxaminopulegon mit Jodwasserstoffsäure reduzieren; das Chlorhydrat $C_{10}H_{19}ON \cdot HCl$ schmilzt bei 117°, der Pulegonaminphenylthioharnstoff $CS{<}^{N(C_{10}H_{18}O)}_{NH \cdot C_6H_5}$ bei 198°, das Benzoylpulegonamin $C_{10}H_{18}ON \cdot C_6H_5CO$ bei 100,5—101°. Auch das Methylpulegonamin $C_{10}H_{18}ON \cdot CH_3$ stellen B. und P. dar; sowohl Pulegonamin, als auch Methylpulegonamin spalten beim Erwärmen mit Kalilauge Pulegon ab (B. und P., a. a. O., S. 17). Harries u. Roy

(A. **330**, 205) stellen aus dem Pulegonamin ein kristallisierendes Oxim dar. SEMMLER (B. **37**, 2288) bestimmt die physikalischen Daten des Pulegonamins: $Sdp._{10} = 99—100^0$, $\alpha_D = + 18^0 45'$ (100 mm-Rohr), $d_{20} = 0{,}962$, $n_D = 1{,}4757$, M. R. = 49,5 (ber. für ein Ketoamin $C_{10}H_{19}ON$ = 49,80). — HARRIES und ROEDER (B. **31**, 1809; **32**, 3366) beschäftigen sich ebenfalls mit dieser Reaktion. Wir haben bei allen diesen Reaktionen folgende Umsetzungen:



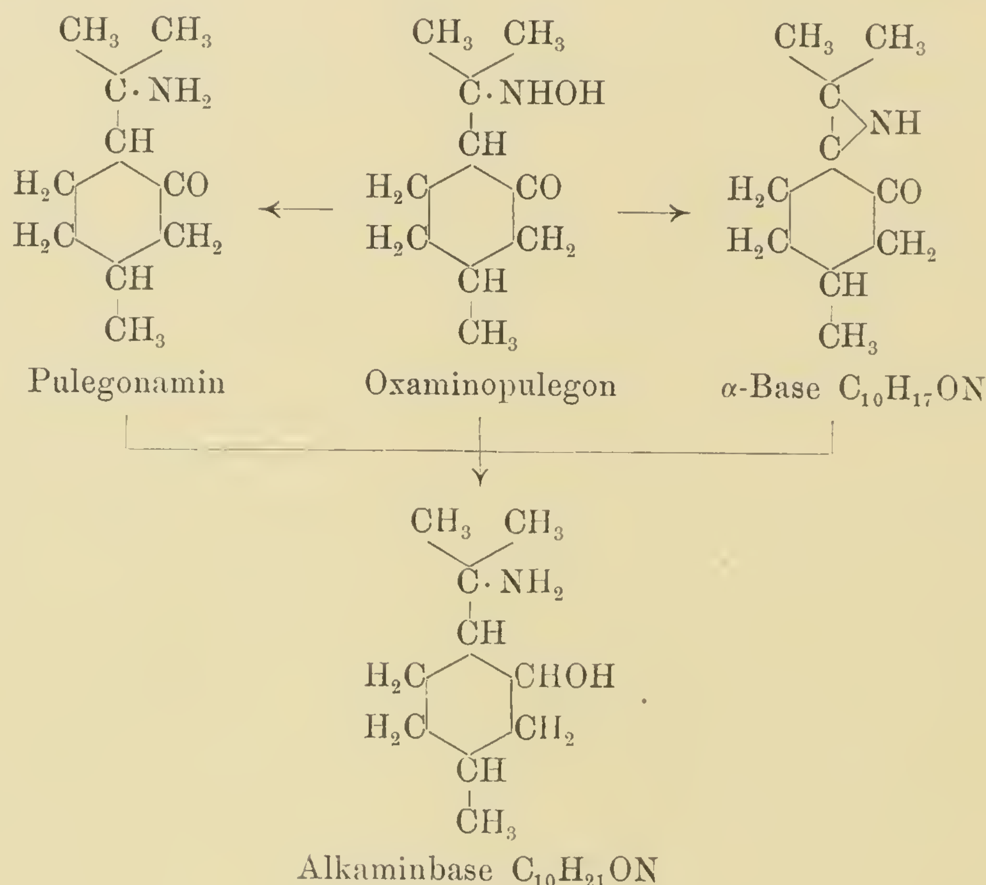
Wasserabspaltungsprodukt aus Oxaminopulegon: α-Anhydro-pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{17}NO$. SEMMLER (B. **37** [1904], 950) läßt auf Pulegonhydroxylamin konzentrierte Säuren unter Erwärmen auf 50 bis 100° einwirken. Die Rohbase $C_{10}H_{17}ON$ wird durch das Pikrat gereinigt und zeigt dann: $Sdp._8 = 91^0$, $d_{20} = 0{,}9731$, $n_D = 1{,}4757$, M. R. = 48,38 (ber. für ein Ketoimin $C_{10}H_{17}ON$ = 47,86, dagegen Ketoamin = 49,41); es ist eine schwache Base, die sich in kaltem Wasser bedeutend leichter löst als im wärmeren, sie gibt fast sämtliche Alkaloidreaktionen, ist optisch aktiv und dreht bei 100 mm Säulenlänge + 37° 10′, während das angewandte Pulegon + 23° nach rechts und das Pulegonhydroxylamin in 20%iger alkohol. Lösung 7° nach links drehte. Der Thioharnstoff $CS<^{NC_{10}H_{16}O}_{NHC_6H_5}$ schmilzt bei 134°, das Pikrat bei 152°. Die Base $C_{10}H_{17}ON$ liefert ein Oxim $C_{10}H_{17}N:NOH$, Smp. 181°, ein Semicarbazon $C_{10}H_{17}N:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ vom Smp. 153—154° und eine Benzolsulfonylbase $C_6H_5SO_2 \cdot C_{10}H_{16}ON$ vom Smp. 120°. Die Methylbase $C_{10}H_{16}(CH_3ON)$ zeigt: $Sdp._9 = 102—104^0$, $d_{20} = 0{,}968$, $n_D = 1{,}480$; sie gibt ein Pikrat, das bei 170° schmilzt. Durch Reduktion geht die bicyklische Base $C_{10}H_{17}ON$ in die Tetrahydrobase $C_{10}H_{21}ON$ über: $Sdp._{18} = 134—135^0$, $d_{20} = 0{,}9646$, $n_D = 1{,}4815$, M. R. = 50,61 (ber. für $C_{10}H_{21}ON$ = 51,0). Durch Reduktion der Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ mittels Jodwasserstoff und Zinkstaub wurde eine Base $C_{10}H_{19}ON$ erhalten, $Sdp._{11} = 106^0$, $d_{20} = 0{,}952$, $n_D = 1{,}4727$, dreht 5° nach links und ihr Thioharnstoff schmilzt bei 201°.

SEMMLER (B. **37**, 2282) klärt die Konstitution des α-Anhydropulegonhydroxylamins weiter auf und zeigt, daß diese Base mit Benzaldehyd reagiert und eine Benzylidenverbindung $C_{10}H_{15}NO:CH \cdot C_6H_5$ vom Smp. 105—106° liefert; ihr Pikrat $C_{23}H_{24}O_8N_4$ schmilzt bei 125—126°. Ferner wurde die Konstitution der Tetrahydrobase als Alkamin weiter

verfolgt und ein Thioharnstoff vom Smp. 132° gewonnen; beim Schmelzen macht sich Gasentwicklung bemerkbar und das erstarrte Produkt schmilzt bei 170°. Auch aus dem Pulegonhydroxylamin wurde dieselbe Tetrahydrobase erhalten; schließlich entstand sie auch aus dem Pulegonamin BECKMANNS.

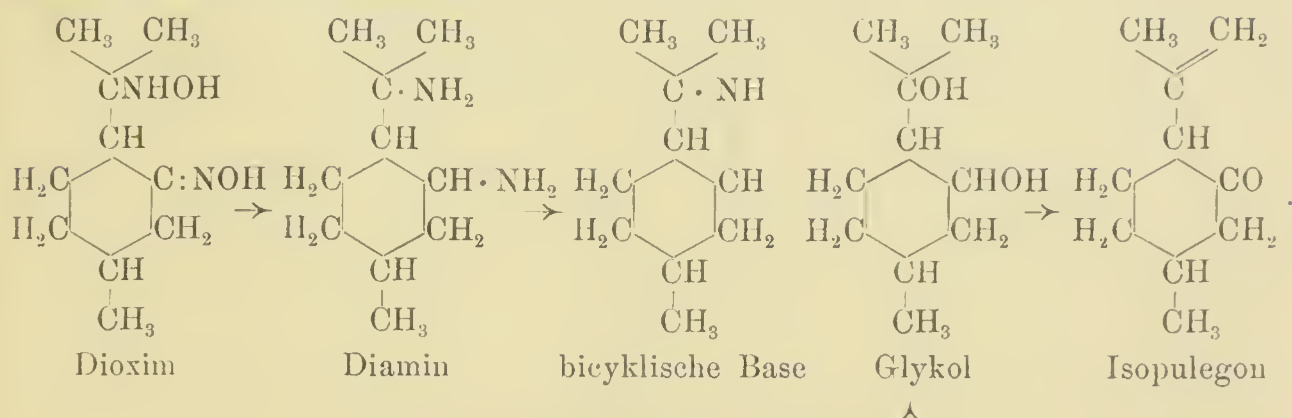
Auch HARRIES und ROY (B. **37**, 1341) gewinnen durch Wasserabspaltung aus dem Pulegonhydroxylamin eine Base $C_{10}H_{17}ON$.

Die Umsetzungen, denen man das Pulegonhydroxylamin nach den Arbeiten SEMMLERS unterziehen kann, lassen sich in folgender Weise formulieren:



Das Oxaminopulegonoxim (Pulegondioxim) $C_{10}H_{16}NH_2OH : NOH$ wurde von SEMMLER (B. **38** [1905], 146) dargestellt. Das Rohprodukt der Einwirkung von Hydroxylamin auf Pulegon wird dadurch zerlegt, daß etwa nur $^1/_{10}$ der zur Bindung des Pulegonhydroxylamins nötigen Menge Natronlauge hinzugesetzt wird; aus der wäßrig alkalischen Lösung wird das Dioxim durch Einleiten von CO_2 ausgefällt: Smp. 118°. Durch Reduktion mittels Na und Alkohol geht das Pulegondioxim in eine Base $C_{10}H_{22}N_2$, $Sdp._{10} = 118—121°$, $d_{20} = 0{,}956$, $n_D = 1{,}489$, über; sie liefert einen Thioharnstoff $C_{24}H_{32}S_2N_4$ vom Smp. 157°. Durch Behandeln des schwefelsauren Salzes dieser Base mit salpetriger Säure entsteht ein Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, $Sdp._{10} = 146—148°$, welches durch Einwirkung von verd. H_2SO_4 einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ liefert, der durch Oxydation in Isopulegon $C_{10}H_{16}O$ übergeht. Durch Destillation des salzsauren Salzes des Diamins entsteht neben einem Kohlenwasserstoff eine vielleicht bicyklische Base $C_{10}H_{19}N$, deren Pikrat bei 130° schmilzt (siehe auch die Arbeit von TÉTRY, Bl. III, **27**, 190, welcher bei der Destillation des Dioxims im

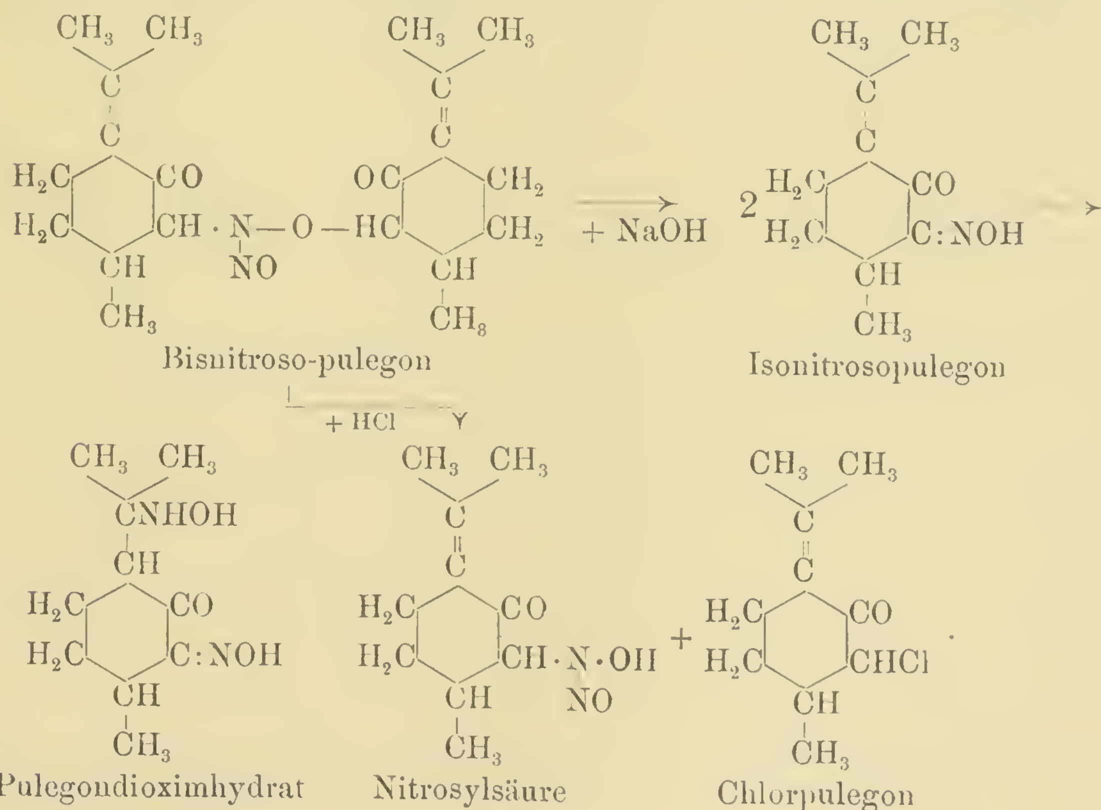
Vakuum Acetonoxim und das Oxim des β-Methylhexanons erhält). Wir haben folgende Übergänge:



Das **Pulegonsemicarbazon** $C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ erhalten v. BAEYER und HENRICH (B. **28**, 653); Smp. 172°. Über das Semicarbazon vgl. auch HARRIES und ROEDER (B. **32**, 3357). Ferner versuchten RUPE und SCHLOCHOFF (B. **36**, 4381) Semicarbazid außerdem an die doppelte Bindung anzulagern, aber ohne Erfolg. — BORSCHE und MERKWITZ (B. **37**, 3177) untersuchen gelegentlich ihrer Studien über die Einwirkung von Anilin auf Semicarbazone, wobei Phenylcarbaminsäurehydrazone entstehen, auch das Pulegonsemicarbazon und erhalten, indem sie letzteres mit Anilin kurze Zeit aufkochen usw., das **Pulegonphenylcarbaminsäurehydrazon** $C_{10}H_{16}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Smp. 132—133°. —

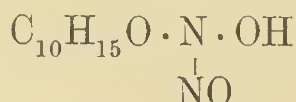
A. a. O., S. 3182 stellen sie auch dar das **d-Kampferphenylcarbaminsäurehydrazon**, Smp. 153—154°.

Bisnitroso-pulegon $(C_{10}H_{15} \cdot ONO)_2$. Diese für das Pulegon



charakteristische Verbindung stellen v. BAEYER u. HENRICH (B. **28**, 654) dar. — v. BAEYER und PRENTICE (B. **29**, 1078) gewinnen die Verbindung, indem sie 50 g Pulegon, 50 g Ligroin und 25 g Amylnitrit mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzen usw. (GAGE, Pharm. Review **16** [1898], 412, gibt den Smp. zu 81,5° an). — Durch Behandlung mit Natronlauge führen v. B. und P. das Bisnitrosopulegon in Isonitrosopulegon $C_{10}H_{15}O_2N$ über, strohgelbe Nadeln vom Smp. 122—127°; beim Kochen mit verd. Salzsäure entstehen aus dem Isonitrosopulegon stickstoffhaltige Blättchen. Das Pulegondioximhydrat $C_{10}H_{18}O_3N_2$ entsteht nach v. B. und P. aus dem Isonitrosopulegon und Hydroxylamin; v. B. und P. sind der Ansicht, daß es das normale Dioxim ist, welches 1 Mol. Wasser aufgenommen hat, während SEMMLER (B. **38**, 146), es als Hydroxylaminadditionsprodukt des Isonitrosopulegons betrachtet (Formel s. oben).

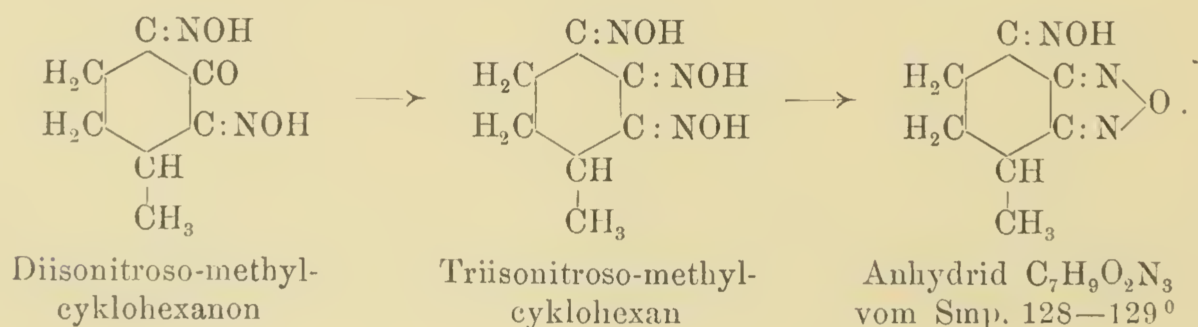
Behandelt man das Bisnitrosopulegon nicht mit Alkalien, sondern mit Säuren, so findet die Spaltung der Bisnitrosylgruppe in anderem Sinne statt; v. B. und P. erhielten hierbei die Pulegonbisnitrosylsäure



(vgl. oben) und 2-Chlorpulegon $C_{10}H_{15}OCl$. Die Bisnitrosylsäure schmilzt bei 115—116°; sie geht durch Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium wieder in das Bisnitrosopulegon über. Das 2-Chlorpulegon schmilzt bei 124—125°.

Außer der Bisnitrosoverbindung entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pulegon als Nebenprodukt das

Diisonitroso-methylcyklohexanon $C_7H_{10}O_3N_2$



Diisonitroso-methyl-cyklohexanon — Triisonitroso-methyl-cyklohexan — Anhydrid $C_7H_9O_2N_3$ vom Smp. 128—129°

(v. B. und P., a. a. O., S. 1083), Smp. 190°, dessen Diacetat $C_{11}H_{14}O_5N_2$ bei 125—130° schmilzt. Das Anhydrid des Triisonitrosomethylcyklohexans $C_7H_9O_2N_3$ entsteht, wenn man die Diisonitrosoverbindung mit Hydroxylamin behandelt, wobei also die Ketogruppe in die Ketoximgruppe umgewandelt wird und zwischen zwei Oximidogruppen 1 Mol. Wasser austritt (Formel s. oben): Smp. 128—129°; das Acetat des Anhydrids des Triisonitroso-methylcyklohexans schmilzt bei 139—140°.

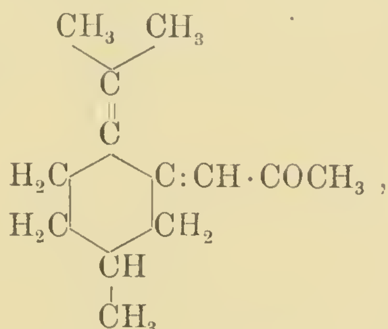
Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pulegon erhielt KONOWALOW (Ж. **35** [1903], 953; C. **1904**, I, 282) alkalilösliche und -unlösliche

Produkte; letztere waren Nitroprodukte und schmolzen bei 123°, 84—86°, 96—98° und 64—72° (vgl. Originalarbeit).

Ein Nitrosit des Pulegons $C_{10}H_{16}O \cdot N_2O_3$ versuchte GENVRESSE (C. r. **137** [1903], 494) darzustellen, indem er in eine stark abgekühlte Lösung von Pulegon in Petroläther Dämpfe von Stickstoffdioxyd oder nitrose Gase (aus Stärke und Salpetersäure) bis zur Sättigung einleitete. Das ölige Reaktionsprodukt, welches mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig war, wurde nach Verlauf von einer Woche fest; Smp. 68—69°, $\alpha_D = + 23° 13'$ (Chlorof.); die Verbindung war monomolekular, entfärbte nicht Brom, so daß ev. die N_2O_3-Gruppe an die doppelte Bindung getreten ist, und gab mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Die Konstitution dieses Körpers ist jedoch nicht aufgeklärt worden.

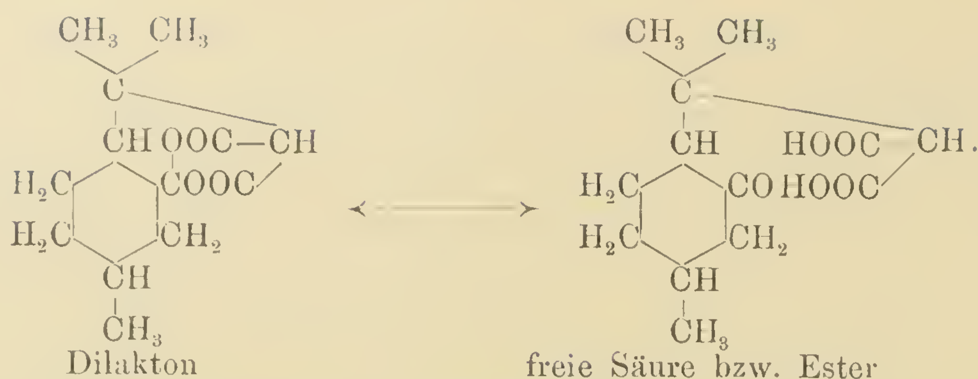
Verhalten des Pulegons gegen organische Verbindungen.

Pulegonaceton $C_{10}H_{16}:CHCOCH_3$



isomer dem Ionon, stellte BARBIER (C. r. **127**, 870; C. **1899**, I, 37) dar, indem er in Pulegon und Acetessigester, gelöst in Eisessig, allmählich Chlorzink einträgt, auf dem Wasserbade erhitzte usw.; Smp. 72—73°, $Sdp._8 =$ 148—153°; das Oxim $C_{13}H_{21}ON$ schmolz bei 134—135°, das Benzoylpulegonacetonoxim bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 178—179°. Da das Pulegonaceton mit Natriumhypobromit und KJ Jodoform gibt, so kommt ihm nach B. die obige Formel zu.

Pulegonmalonsäureester. VORLÄNDER und GAERTNER (A. **303**, 7 und 21) lassen auf eine absolut-ätherische oder -benzolische Suspension von 1 Mol. Natriummalonsäureester 1 Mol. Pulegon bei der Siedetemperatur des Äthers 6 Stunden lang einwirken usw.; dabei entsteht ein Anhydrid (Dilakton) $C_{13}H_{18}O_4$, Smp. 104°, das durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge in das Salz der entsprechenden zweibasischen Säure übergeht, welche, in Freiheit gesetzt, sich wieder in das Anhydrid zurückverwandelt. Das Anhydrid ist gesättigt. Durch Kochen des Dilaktons mit Holzgeist und H_2SO_4 entsteht der Pulegonmalonsäuredimethylester $C_{15}H_{24}O_5$ (VORLÄNDER, B. **33**, 3186 Anm.), Smp. 49°, $Sdp._{15} = 187°$; er zerfällt bei der Einwirkung von alkohol. Natriumalkoholat in Pulegon und Malonester. Der Pulegonmalonsäurediäthylester $C_{17}H_{28}O_5$ entsteht analog dem Methylester; $Sdp._{25} = 209—210°$. Wir haben ev. folgende Übergänge:



Dilakton freie Säure bzw. Ester

VORLÄNDER (B. **33**, 3185) kommt auf diese Reaktion zurück und zeigt, daß der Pulegonmalonsäureester auch umgekehrt mit Natriumalkoholat in Pulegon und Malonester zerfällt, daß also die Reaktion reversibel ist, wie auch bei anderen analogen Verbindungen (vgl. Originalarbeit).

Die durch Einwirkung von Natriummalonester auf Pulegon erhaltenen Produkte, wie Pulegonmalonsäure $C_{13}H_{20}O_5$ usw., siehe bei VORLÄNDER und KÖTHNER (A. **345**, 158), sowie über das Anhydrid der Pulegonessigsäure und die freie Pulegonessigsäure $C_{12}H_{20}O_3$ VORLÄNDER, MAY und KÖNIG (A. **345**, 188).

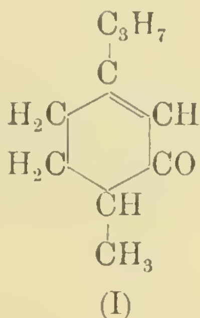
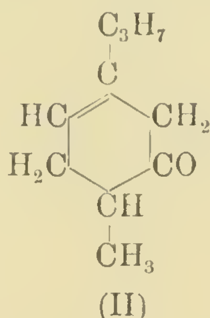
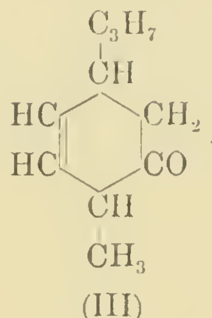
Durch Einwirkung von Jodessigsäureäthylester bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Zinkpulver erhält TÉTRY (Bl. III, **27**, 598) Pulegonessigsäureäthylester $C_{14}H_{24}O_3$ als farbloses Öl vom $Sdp._9 = 142^0$, $d_{0_4} = 1{,}0202$.

Pulegonnitril $C_{10}H_{17}O \cdot CN$ erhalten HANN und LAPWORTH (Proc. **20**, 54); Smp. 160,5⁰; man kann wohl annehmen, daß die Blausäure sich an die doppelte Bindung angelagert hat, so daß das CN in Stellung 8 steht.

Über Benzylidenpulegon $C_{10}H_{14}O:CHC_6H_5$ siehe WALLACH (A. **305**, 267), desgleichen Benzylpulegol.

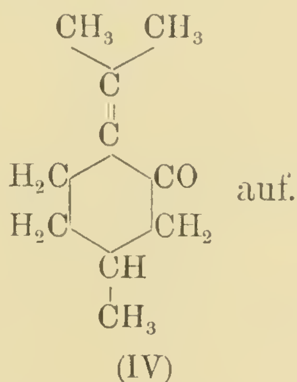
Identifizierung des Pulegons. Durch fraktionierte Destillation scheidet man die um 220⁰ siedenden Anteile ab. Das Volumgewicht 0,936 im Verein mit dem hohen Brechungsexponenten 1,485 deutet ev. auf Pulegon hin. Zur Charakterisierung stellt man nach BECKMANN und PLEISSNER (A. **262**, 6) das Oxaminooxim vom Smp. 157—158⁰, oder nach WALLACH (A. **289**, 347) das bei 118—119⁰ schmelzende normale Oxim dar. Bei der Oxydation liefert das Pulegon glatt β-Methyladipinsäure vom Smp. 84,5⁰ (SEMMLER, B. **25**, 3515). Das Semicarbazon des Pulegons schmilzt bei 172⁰ (v. BAEYER und HENRICH, B. **28**, 653). Ferner ist das Bisnitrosopulegon nach v. B. und H. (a. a. O.) vom Smp. 81,5⁰ charakteristisch. Im Anschluß an diese Reaktion von v. B. und H. geben HARRIES und ROEDER (B. **32**, 3369) einen qualitativen Unterschied zwischen Pulegon und Isopulegon an: 2 ccm Pulegon, 2 ccm Petroläther und 1 ccm Isoamylnitrit werden gemischt und unter guter Kühlung trägt man soviel rauchende Salzsäure ein, wie an einem Glasstab hängen bleibt; nach kurzer Zeit scheidet sich das weiße Nitrosopulegon unter Blaufärbung der Lösung ab, während Isopulegon nicht einmal Blaufärbung der Lösung verursacht: nach dieser Methode soll noch ca. 1 % Pulegon nachzuweisen sein. Zur Trennung des Pulegons vom Isopulegon empfiehlt sich die Reduktion mit Aluminiumamalgam usw. (vgl. oben Reduktion).

Mit der **Konstitution des Pulegons** beschäftigten sich zuerst Beckmann und Pleissner (A. **262**, 36); die Genannten glaubten im Jahre 1891 folgende Formeln für dieses Molekül in Betracht ziehen zu müssen:

B. und Pl. stützten sich hierbei darauf, daß Pulegon sich in Menthol bzw. Menthon überführen läßt und legten ihren Spekulationen die für letzteres Molekül damals angenommene Formel zugrunde. Es muß hinzugefügt werden, daß erst im Jahre 1891 von Widman (B. **24**, 439, 1362) nachgewiesen wurde, daß im Cymol eine Isopropylgruppe vorhanden ist.

Semmler (B. **25**, 3515) oxydierte alsdann im Jahre 1892 das Pulegon mit $KMnO_4$ glatt zu Aceton und β-Methyladipinsäure und stellte auf Grund dieses Ergebnisses die Formel:



Aus den physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen ist zu folgern, daß die richtige Pulegonformel folgende Anforderungen erfüllen muß: 1. Die Anordnung von 7 Kohlenstoffatomen im Molekül des Pulegons muß eine derartige sein wie in der β-Methyladipinsäure, diejenige der drei übrigen Kohlenstoffatome wie im Aceton. 2. Die doppelte Bindung muß im Pulegon der Ketogruppe benachbart stehen, da einmal das Pulegon glatt mit Na und Alkohol zu Menthol reduziert wird, anderseits sich Hydroxylamin an die doppelte Bindung anlagert; beide Reaktionen lassen auf ein α-, β-ungesättigtes Keton schließen. Diesen beiden Forderungen widersprechen die Formeln I, II und III, während Formel IV vollkommen damit im Einklang steht. Aber auch alle übrigen Reaktionen lassen sich aus der Semmlerschen Formel herleiten; ferner ist keine zweite Anordnung der Atome denkbar, die in gleicher Weise alle Reaktionen erklären läßt.

Zur **Geschichte des Pulegons** ist noch hinzuzufügen, daß, obwohl man seit langer Zeit wußte, daß das Poleiöl hauptsächlich aus einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ besteht (vgl. Kane, A. **32** [1839], 286 und Butlerow,

J. 1854, 595), ebenso das ätherische Öl von *Hedeoma pulegioides* (KREMERS, Cincinnati 1887), so brachten doch erst die Untersuchungen von BECKMANN u. PLEISSNER 1891 den sicheren Beweis, daß in dem charakteristischen Bestandteil $C_{10}H_{16}O$ ein ungesättigtes Keton vorliegt, das in naher Beziehung zum Menthon steht. Die kurz darauf folgende Untersuchung von SEMMLER im Jahre 1892 erschloß alsdann die Konstitution. In schneller Aufeinanderfolge wurden alsdann bis zur Gegenwart die zahlreichen Derivate studiert, sowie das weitere, wenn auch seltene Vorkommen des Pulegons in der Natur festgestellt.

Durch die Aufklärung der Konstitution des Pulegons war auch jene des Menthols und Menthons, kurzum der Glieder der Mentholreihe gegeben, wie durch die Aufklärung der Konstitution des Dihydrocarveols im Jahre 1895 von TIEMANN und SEMMLER jene der Carvon- und Limonenreihe.

Die Anwendung des Pulegons beschränkt sich neben einer solchen in der Parfümerie- und Seifenfabrikation im wesentlichen auf die Herstellung wissenschaftlich chemischer Präparate; obwohl das Pulegon physiologisch sehr wirksam, hat es in der Medizin bisher keine Anwendung gefunden.

Siehe Tabelle Pulegon S. 696 und 697.

Unbekannte Verbindungen, denen z. T. ev. die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Außer den bisher abgehandelten Ketonen der allgemeinen Formel $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ usw. findet sich in ätherischen Ölen eine Anzahl von Verbindungen, die vielleicht gleiche Bruttoformel haben; ihre Konstitution steht natürlich nicht fest, ja man weiß vielfach nicht einmal, ob es Ketone sind. Es ist ferner vielfach nicht bekannt, ob cyklische oder aliphatische Verbindungen vorliegen. Diese Verbindungen sollen im folgenden angegeben werden, um zu ihrem weiteren Studium anzuregen.

Pinaceae.

Im Sadebaumöl (*Juniperus Sabina* L.) fanden SCH. u. Co. (SCH. 1900. I, 41) einen Aldehyd oder ein Keton, das an Bisulfit ging; Sdp.$_{20}$ = 127 bis 129°, $d_{16} = 0{,}9163$, $\alpha_D = +\ 11^\circ 40'$, mit Phenylhydrazin lieferte die Verbindung ein Phenylhydrazon vom Smp. 40—45°; das aus ihre dargestellte Oxim schmolz bei 85°. „Ob hier ein Aldehyd oder Keton vorliegt, soll entschieden werden, sobald mehr Material vorhanden ist."

Im Cypressenöl (*Cupressus sempervirens* L.) findet sich (SCH. 1904, I, 33) in der Fraktion vom Sdp.$_{3-4}$ = 80—90° „ein Keton von eigenartigem, sowohl dem Menthon, als auch dem Thujon verwandtem Geruch. Wir isolierten es daraus in Form seines bei 177—178° scharf schmelzenden Semicarbazons. Ein Gemisch zweier Körper dürfte in ihm nicht vorliegen.

Wird es mit synthetischem Menthonsemicarbazon gemischt, so fällt der Schmelzpunkt auf 163—164°."

Chenopodiaceae.

Im amerikanischen Wurmsamenöl (*Chenopodium ambrosioïdes* L. var. *anthelminticum* Gray) soll nach einer Untersuchung von GARRIGUES (Am. Journ. Pharm. **26** [1854], 405) neben einem Terpen ein Körper von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ vorhanden sein.

Hamamelidaceae.

Das Storaxöl (*Liquidambar* spec.) wurde von VAN'T HOFF (B. **9** [1876], 5) untersucht, da es aktives Styrol enthalten sollte; er fand jedoch, daß zwar das Storaxöl optisch aktiv ist, daß aber diese Aktivität nicht von dem Styrol herrührt, sondern von einem dieses begleitenden Körper, den v. H. „Styrokampfen" nannte. Nach den angeführten Analysen müssen wir annehmen, daß diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ hat; sie ist nur zu ca. $^1/_{20}$ °/₀ im Öl enthalten, ist optisch aktiv, (linksdrehend) und besitzt keinen konstanten Sdp. (170—180°)(?). VAN'T HOFF spricht sich für die Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ aus.

Durch Wasserdampfdestillation des Rasamalaholzes gewannen SCH. u. Co. (SCH. **1892**, I, 43) ein ätherisches Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur eine hellbraune Kristallmasse vom Smp. 30—40° bildete. Der Ölgehalt des Holzes betrug 0,17 %. Die Abstammung des Holzes ist zweifelhaft (*Liquidambar altingiana* oder *Aquillaria Agallocha*). „Den Hauptbestandteil bildet ein kristallisierender, bei 54—55° C. schmelzender Körper, der wahrscheinlich zu den Ketonen gehört, da er mit Hydroxylamin eine kristallisierende, bei 106—107° schmelzende Verbindung eingeht."

Myrtaceae.

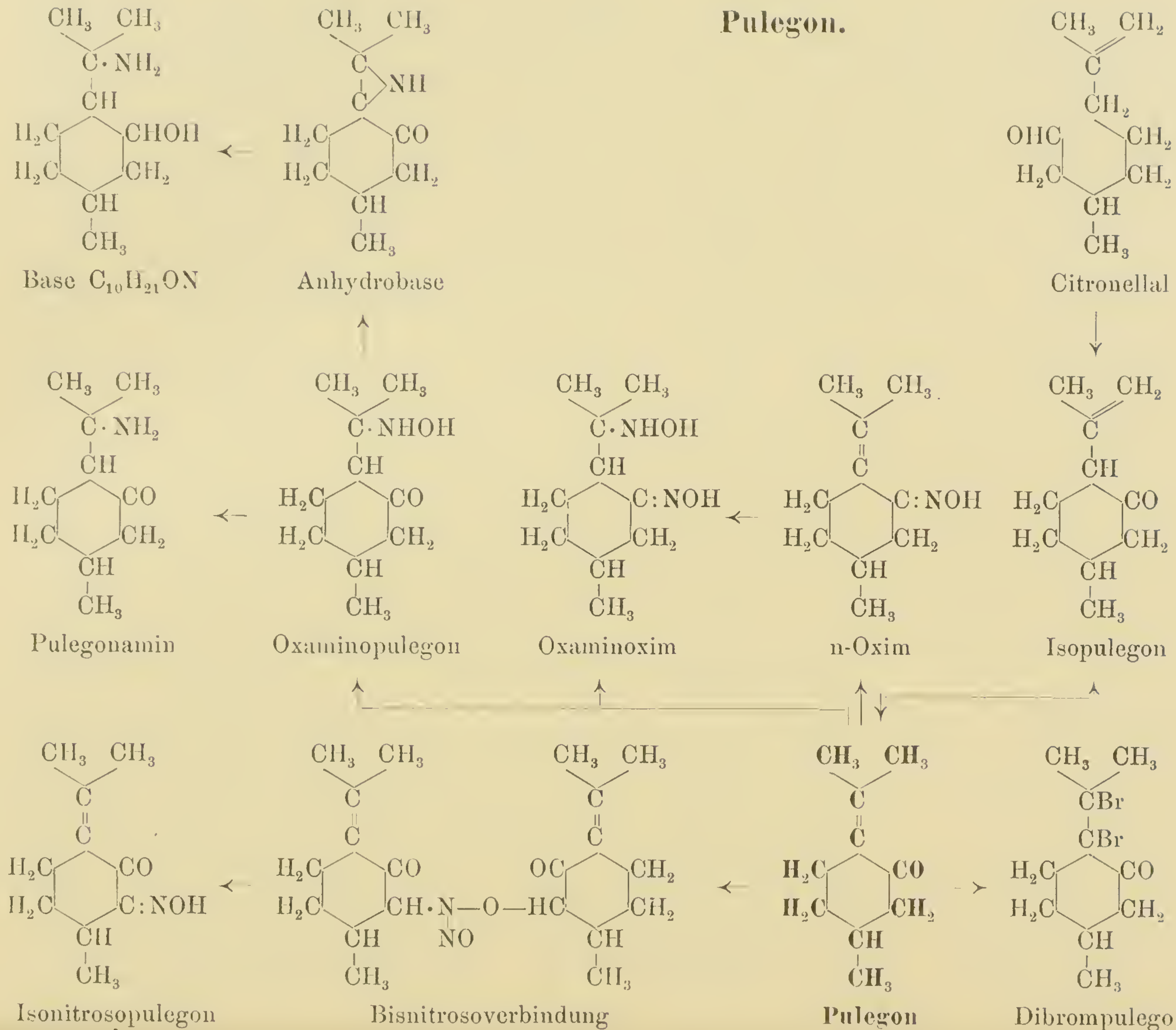
Über einen ev. Bestandteil $C_{10}H_{16}O$ im Myrtenöl vgl. JAHNS (Ar. **227** [1889], 174).

In verschiedenen Eucalyptusölen findet sich ein Keton von der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{18}O$. Die Eucalyptusöle, welche diesen Bestandteil „Piperiton" enthalten, zeichnen sich durch ausgesprochenen Pfefferminzgeruch aus. Nach Mitteilung von SMITH (Nature **65**, 192; Apoth. Zeit. **17** [1902], 192) soll dieser Körper am reichlichsten in dem Öl aus den Blättern von *Euc. dives* vorhanden sein, aber auch in den Blättern anderer Arten, so namentlich von *Euc. radiata*. Alle diejenigen Öle, welche das Piperiton enthalten (vgl. auch BAKER und SMITH, „A research on the eucalypts, especially in regard to their essential oils." Sydney **1902**, 229) zeichnen sich durch einen starken Gehalt an Phellandren aus.

Labiatae.

Im Penny-Royal- oder amerikanischen Poleiöl (*Hedeoma pulegioïdes* Pers.) finden sich nach KREMERS außer Pulegon (Pharm. Rundschau

Pulegon.



Base $C_{10}H_{21}ON$
Anhydrobase
Citronellal
Pulegonamin
Oxaminopulegon
Oxaminoxim
n-Oxim
Isopulegon
Isonitrosopulegon
Bisnitrosoverbindung
Pulegon
Dibrompulegon

Aceton

Aceton

Menthol — 1,3-Methylhexanon — β-Methyladipinsäure — Pulegensäure → Oxylakton

Lakton — Pulegen — Pulenon

Bisnitrosochlorid → Pulegenon → Dihydropulegenon

N. Y. **9** [1891], 130) noch zwei Ketone, die nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt sein sollen, ev. Menthon und Hedeomol; letzteres siedete bei 168—171° und lieferte ein Oxim vom Smp. 41—43°.

Compositae.

Im Ivaöl (*Achillea mochata* L.) soll nach v. PLANTA-REICHENAU (A. **155** [1870], 148) ein von 170—210° siedender Körper, das „Ivaol" von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$ vorhanden sein; wahrscheinlich dürfte es sich um ein Gemenge von $C_{10}H_{16}O$ bzw. $C_{10}H_{18}O$ (ev. Tanaceton bzw. Tanacetylalkohol) und etwas Terpen handeln.

Im Chamillenöl (*Matricaria Chamomilla*) ist nach KACHLER (B. **4**, 36) ein sauerstoffhaltiger Körper vorhanden, der verhältnismäßig niedrig siedet; ev. dürfte es sich hier um Cineol handeln.

---

3. Hydriert-cyklische Ketone C_nH_{2n-6}.

Unter den hydriert-cyklischen Ketonen der Bruttoformel $C_nH_{2n-2}O$ und $C_nH_{2n-4}O$ lernten wir besonders Moleküle mit 10 Kohlenstoffatomen kennen, so das Menthon, Kampfer, Fenchon, Tanaceton usw., welche zum Teil bicyklisch und gesättigter Natur waren; das Pulegon, Dihydrocarvon usw. waren ungesättigt und monocyklisch. Unter den Ketonen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-6}O$ werden wir ebenfalls Verbindungen antreffen, die 10 Kohlenstoffatome besitzen, also die Bruttoformel $C_{10}H_{14}O$ haben, aber wir werden auch als Bestandteile ätherischer Öle Moleküle kennen lernen, die einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen.

Ketone $C_{10}H_{14}O$.

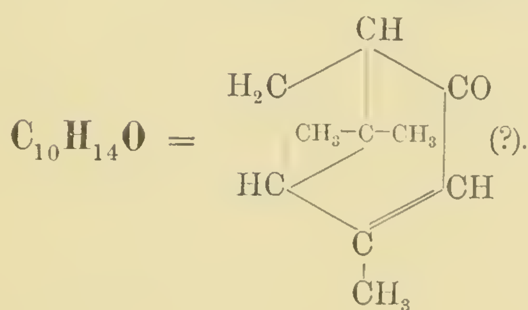
Würden wir für Ketone $C_{10}H_{14}O$ annehmen, daß keine doppelte Bindung vorhanden sei, so müßten zwei Brückenbindungen in ihnen existieren, diese Verbindungen also tricyklisch sein. Zu einem derartigen Keton werden wir z. B. kommen, wenn wir uns im Tricyklen (vgl. dieses) zwei Wasserstoffatome durch ein Ketonsauerstoffatom im Kern ersetzt denken. — Ist in einem cyklischen Keton $C_{10}H_{14}O$ nur eine Brückenbindung vorhanden, liegt demnach ein bicyklisches System vor, so muß dieses eine doppelte Bindung enthalten. Eine derartige Konfiguration müssen wir ev. z. B. im Kampfenon annehmen. Aber als Bestandteile ätherischer Öle sind derartige bicyklische ungesättigte Pentoceantypen noch nicht angetroffen worden, auch das ungesättigte Trioceansystem wurde bisher nicht konstatiert, dagegen scheint ev. der Ketontypus des ungesättigten Tetroceansystems vorhanden zu sein, und zwar im Verbenon.

1. Tricyklische Ketone $C_{10}H_{14}O$

sind nicht bekannt.

2. Bicyklische, einfach ungesättigte Ketone $C_{10}H_{14}O$.

298. Verbenon



Es sei vorweg bemerkt, daß die Bruttoformel $C_{10}H_{14}O$ des Verbenons nicht sicher ist; nach KERSCHBAUM kann dem Verbenon auch die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ vor (vgl. unten Konstitution) zukommen.

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Verbenaöl (*Verbena triphylla* L.) enthält je nach dem Standort der Pflanzen, aus denen es gewonnen wurde, zweifellos chemisch verschiedene Bestandteile; so ist ein Unterschied zwischen den Ölen, die aus französischem oder spanischem Pflanzenmaterial hergestellt wurden. KERSCHBAUM (B. **33**, 885) untersuchte im Laboratorium von HAARMANN und REIMER, Holzminden, beide Arten Öle. K. konnte in beiden Ölen ein Gemenge der physikalisch isomeren Citrale a und b konstatieren; außerdem enthielt das spanische Öl 1 % eines Ketons, das er Verbenon nannte. Dieses Verbenon ist außer im Verbenaöl in ätherischen Ölen bisher nicht aufgefunden, auch nicht durch Synthese dargestellt worden.

Zur **Isolierung des Verbenons** aus dem Verbenaöl mußte nach der Natriumsulfit-Bicarbonatmethode und durch Schütteln mit alkalischer Cyanessigsäurelösung zunächst sämtliches Citral entfernt werden; das nicht in Reaktion getretene Öl gab ein Semicarbazon, aus welchem mittels Phtalsäureanhydrid und Wasserdampf das Keton regeneriert wurde.

Physik. Eig. des Verbenons: $Sdp._{16} = 103-104^0$, $d_{17} = 0{,}974$, $n_D = 1{,}49951$, $\alpha_D = + 66^0$, M. R. = 45,82 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{16}O|^{-} = 45{,}80$, $C_{10}H_{16}O = 44{,}04$, $C_{10}H_{14}O|^{=} = 43{,}70$).

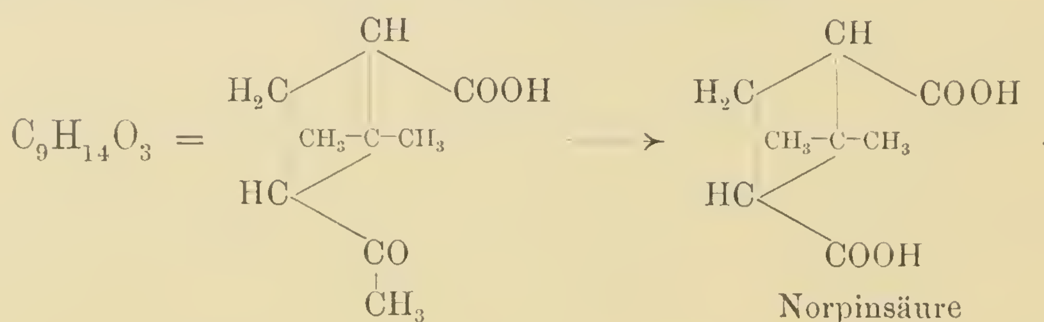
Physiol. Eig. des Verbenons. Das Verbenon besitzt einen eigentümlichen, besonders beim Erwärmen hervortretenden kampfer- und pfefferminzähnlichen Geruch.

Chem. Eig. des Verbenons. Das Verbenon entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort, dagegen wird eine Brom-Eisessiglösung durch das Keton nicht entfärbt; mit Aceton in alkalischer Lösung konnte keine Kondensation bewirkt werden.

Reduktionsversuche wurden mit dem Verbenon nicht ausgeführt. — Mit Halogen oder Halogenwasserstoffsäuren oder mit Wasser wurden keine kristallisierten Derivate gewonnen.

Das Semicarbazon des Verbenons schmilzt bei 208—209°.

Oxydationsversuche mit dem Verbenon. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstanden Spuren von Aceton, die durch das Aceton-p-bromphenylhydrazon vom Smp. 97° nachgewiesen werden, außerdem bildet sich eine Ketosäure (ev. Pinononsäure)

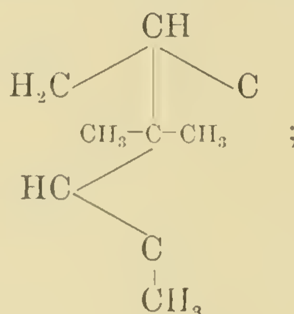


vom Smp. 127—128°, deren Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3$ bei 212° schmilzt. Diese Ketosäure lieferte mit alkalischer Bromlösung

Norpinsäure $C_8H_{12}O_4$ (Konst. s. oben), Smp. 173—174°, deren Anilsäure $C_{14}H_{17}O_3N$ bei 212—213° schmilzt.

Zur **Identifizierung des Verbenons** dürften sich nach stattgehabter Fraktionierung die physikalischen Konstanten eignen; charakteristisch ist ferner für dieses Keton das Semicarbazon vom Smp. 208—209°, sowie der Abbau zur Pinonon- bzw. Norpinsäure.

Die **Konstitution des Verbenons** ergibt sich aus dem Abbau dieses Ketons zur Pinonon- bzw. Norpinsäure, so daß in ihm zweifellos folgende Anordnung der Kohlenstoffatome vorhanden ist:



liegt nun $C_{10}H_{14}O$ vor, so müssen wir die eingangs angeführte Formel annehmen. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob der Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{14}O$ oder $C_9H_{14}O$ hat.

Das Verbenon ist erst in den letzten Jahren entdeckt worden, nachdem es gelungen war, das Citral quantitativ abzuscheiden.

---

299. Umbellulon $C_{10}H_{14}O$ (Oreodaphnol, Umbellol).

Vorkommen, Isolierung usw. Zweifellos dürfte einem Keton, das sich im kalifornischen Lorbeeröl (*Umbellularia californica* Nuttal.) findet, die

Formel $C_{10}H_{14}O$ zukommen. Das Öl selbst ist wiederholt untersucht worden. Heany (Am. Journ. Pharm. **47** [1875], 105: Pharm. Journ. III. **5** [1875], 791) fand, daß das Öl zwischen 175 und 245° siedet und einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff enthält, ferner einen sauerstoffhaltigen Bestandteil, den er Oreodaphnol nennt, Sdp. 210°, $d = 0{,}960$. Stillman (B. **13** [1880], 630) konstatiert einen bei 167—168° siedenden sauerstoffhaltigen Körper, ferner einen solchen vom Sdp. 215—216°, den er Umbellol nennt und die Formel $C_8H_{12}O$ gibt. — Aber erst in letzter Zeit ist von Power und Lees (Proc. **20**, 88: C. **1904**, I, 1607; Soc. **85**, 639; C. **1904**, II, 330) die Zusammensetzung des Öles sowie die Natur seiner Bestandteile erforscht worden. P. und L. fanden 1,7 % Eugenol, 6 % l-Pinen, 20 % Cineol, Spuren von Safrol und zu 60 % ein ungesättigtes cyklisches Keton $C_{10}H_{14}O$, welches sie Umbellulon nennen; das Rohöl zeigte: $d_{16/16} = 0{,}9483$, $[\alpha]_D = -22°$ (100 mm-Rohr).

Zur **Isolierung des Umbellulons** ist zu bemerken, daß man sich am besten der fraktionierten Destillation bedient; auch kann man das Semicarbazidderivat durch verd. Mineralsäuren zerlegen und daraus Umbellulon regenerieren.

Physik. Eig. des Umbellulons: Power und Lees (Proc. **20**, 88) geben für regeneriertes Umb. an: Sdp. 219—220°, $d_{15/15} = 0{,}9581$, $[\alpha]_D = -37°$; Lees beobachtete (Soc. **85**, 639): $Sdp._{752} = 218°$, $d_{15,5} = 0{,}9614$, $\alpha_D = -36° 33'$.

Chem. Eig. des Umbellulons: Durch direkte Reduktion ist das Umbellulon bisher nicht in höher hydrierte Körper übergeführt worden, dagegen durch die Halogenverbindungen hindurch.

Das Umbellulon reagiert nicht mit Bisulfitlauge, es addiert 2 Atome Brom und $KMnO_4$-Lösung wird von ihm sofort entfärbt. Läßt man auf Umbellulon in der Kälte Brom einwirken, so werden 2 Atome Br addiert, wobei das Umbellulondibromid $C_{10}H_{14}Br_2O$ als unbeständiges Öl entsteht. Wird dieses Dibromid unter vermindertem Druck erhitzt, so entsteht ein ungesättigtes Bromketon $C_{10}H_{13}BrO$, $Sdp._{20} = 140—145°$, und Dibromdihydroumbellulon $C_{10}H_{14}Br_2O$ vom Smp. 119—119,5°, $[\alpha]_D = +6{,}4°$ (in Chlorof.). Das ungesättigte Bromketon wird durch Zink und Eisessig zu einem gesättigten Keton $C_{10}H_{16}O$ reduziert, das von 214—217° siedet und ein Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ vom Smp. 171—172° liefert. Das Dibromdihydroumbellulon geht bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in Bromdihydroumbellulon $C_{10}H_{15}BrO$ vom Smp. 58—59°, $[\alpha]_D = -70{,}1°$ (in Chloroform) über. Wird dieses Bromdihydroumbellulon mit Na und Alkohol weiter reduziert, so entsteht Tetrahydroumbellulol $C_{10}H_{19}OH$ vom $Sdp._{760} = 207—208°$, $d_{15/15} = 0{,}9071$, $[\alpha]_D = -6{,}6°$, das kampfer- und borneolähnlichen Geruch besitzt. Sowohl das Dibromdihydroumbellulon, als auch das Bromdihydroumbellulon verhalten sich wie gesättigte Verbindungen.

Mit wasseranlagernden und -abspaltenden Reagentien hat man beim Umbellulon bisher kein Resultat erhalten.

Durch Oxydation mit kalter 3 %iger Kaliumpermanganatlösung wurde

ein Lakton $C_9H_{12}O_2$ vom Sdp. 217—221° erhalten, außerdem bildeten sich mehrere Säuren.

Derivate des Umbellulons mit Stickstoffabkömmlingen. Das Umbellulon bildet mit Hydroxylamin ein Oxaminoumbellulonoxim $C_{10}H_{14}(NH_2OH):NOH$ als schwach grüne, amorphe Masse.

Das Semicarbazido-Umbellulon-Semicarbazon $C_{10}H_{14}(NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 217°.

Der **Identifizierung des Umbellulons** dürfte am besten fraktionierte Destillation voraufgehen, wobei die von 215—220° übergehenden Anteile aufgefangen werden. Das Semicarbazidderivat vom Smp. 217° ist sehr charakteristisch, da das Umbellulon das erste aus ätherischen Ölen gewonnene Keton ist, das mit zwei Molekülen Semicarbazid reagiert.

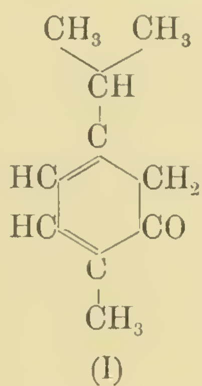
Zur **Konstitution des Umbellulons** ist zu bemerken, daß eine Bestimmung des Brechungsvermögens leider nicht vorliegt, so daß sich Schlüsse auf die bicyklische oder monocyklische Natur des Moleküls nicht ziehen lassen. P. und L. sind der Meinung, daß ein bicyklisches Molekül vorliege, da nur zwei Atome Br aufgenommen werden. Wir wissen jedoch, daß das Verhalten gegen Br allein nicht maßgebend ist, um auf die Anwesenheit nur einer doppelten Bindung zu schließen. Daß überhaupt ein cyklisches Molekül vorliegt, dürfte keinem Zweifel unterliegen; ist in ihm nur ein Ring vorhanden, so müßte es noch zwei doppelte Bindungen enthalten, also in eine Reihe mit dem Carvon zu stellen sein, wogegen allerdings der Siedepunkt und auch das Volumgewicht zu sprechen scheinen. Liegt ein bicyklisches, einfach ungesättigtes Molekül vor, so könnten wir es mit einer Verbindung des Pentocean-, Tetrocean- oder Trioceantypus zu tun haben. Aus den vorliegenden Angaben läßt sich vorläufig nicht sicher entscheiden, wohin das Umbellulon gehört. Beim Erhitzen des Dibromids im Vakuum muß einmal Bromwasserstoff abgespalten werden, wobei das Bromketon $C_{10}H_{13}OBr$ entsteht, das noch einen Ring und eine doppelte Bindung enthält, da es durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in das gesättigte Keton $C_{10}H_{16}O$ übergeführt wird. Hingegen muß das beim Erhitzen gleichzeitig entstehende Dibromdihydroumbellulon $C_{10}H_{14}Br_2O$ noch eine doppelte Bindung enthalten, dagegen muß die eine Brückenbindung durch Anlagerung von HBr aufgegangen sein, da sonst nicht das Tetrahydroumbellulol $C_{10}H_{20}O$ entstehen könnte. (Vgl. zur Konstitution und über Derivate des Umbellulons die Arbeit von Tutin, Soc. **89** [1906], 1104). — Weitere Versuche müssen entscheiden, zu welcher Klasse von Verbindungen das Umbellulon zu rechnen ist und welche Konstitution ihm zukommt.

---

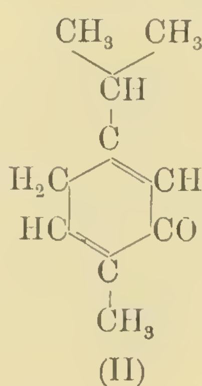
3. Monocyklische, zweifach ungesättigte Ketone $C_{10}H_{14}O$.

Die soeben besprochenen Ketone $C_{10}H_{14}O$, das Verbenon und Umbellulon, scheinen bicyklischer Natur zu sein. Von den monocyklischen Ketonen, die also zwei doppelte Bindungen enthalten müssen, finden sich

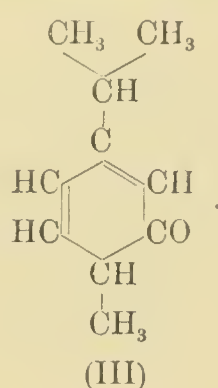
als Bestandteile ätherischer Öle nur solche, die 10 Kohlenstoffatome aufweisen und diese stehen ebenfalls in naher Beziehung zum p-Menthan. Ketone $C_{10}H_{14}O$ nun, welche sich vom p-Menthan ableiten, sind mehrere denkbar; wir können wiederum solche Ketone $C_{10}H_{14}O$ unterscheiden, die zur Carvon- und solche, die zur Menthonreihe gehören. Für Ketone $C_{10}H_{14}O$ der Carvonreihe liegen folgende Möglichkeiten vor, wenn wir wiederum jene ausschalten, bei denen sich zwei doppelte Bindungen an einem und demselben Kohlenstoffatom befinden: 1. ringungesättigte:



(I)

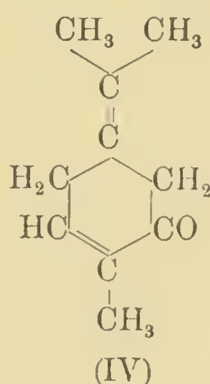


(II)



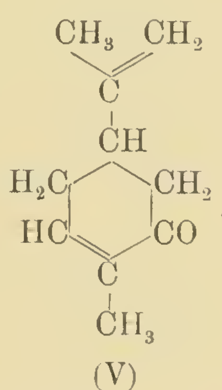
(III)

Diese ringungesättigten Ketone scheinen jedoch nicht beständig zu sein, sondern dürften sich alsbald in Carvacrol umlagern. Ketone $C_{10}H_{14}O$, welche eine semicyklische Bindung enthalten und von denen sich theoretisch fünf voraussehen lassen, sind nicht bekannt. Für die in der Seitenkette ungesättigten Ketone $C_{10}H_{14}O$, die gleichzeitig die Δ^6 enthalten, liegen folgende Möglichkeiten vor:



(IV)

und

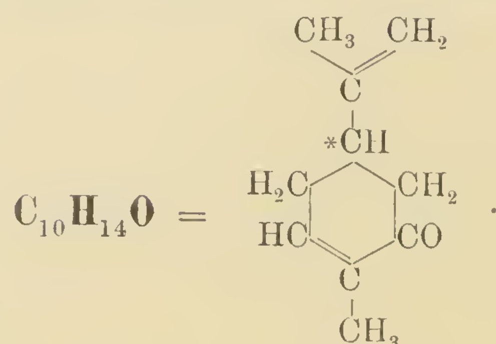


(V)

Von diesen Modifikationen düffte IV ebenfalls nicht sehr beständig sein, sondern, wie Semmler gezeigt hat, gehen derartige Typen sehr leicht in den Benzoltypus über; Formel V stellt das Carvon dar. — Auf die anderen Ketone, die Δ^3 bzw. Δ^4 oder Δ^5 und eine doppelte Bindung in der Seitenkette haben, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; sie sind mit „isomere Carvone" bezeichnet und bei ihren Muttersubstanzen abgehandelt worden.

Die Ketone $C_{10}H_{14}O$, welche zur Menthonreihe gehören, sind bedeutend weniger studiert als jene der Carvonreihe; von den ebenfalls zahlreichen Isomeren scheint bisher keins in reinem Zustande isoliert worden zu sein.

300. Carvon (Carvol) = $\Delta^{6,8(9)}$-p-Menthadiënon (2)

$C_{10}H_{14}O$ = 

Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Carvon gehört zu denjenigen Bestandteilen der ätherischen Öle, die durch ihren eigentümlichen Geruch die Aufmerksamkeit der Chemiker frühzeitig auf sich zogen. Da Carvon jedoch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so kam es, daß man sich mit der reinen Verbindung nicht so früh wie z. B. mit dem Kampfer beschäftigte. Auch nachdem es bereits gelungen war, das Carvon aus der kristallisierten Schwefelwasserstoffverbindung in reinem Zustande abzuscheiden und obwohl man verschiedentlich an die chemische Untersuchung des Carvons ging, hat es doch sehr lange gedauert, bis man einen Einblick in die Konstitution dieses Moleküls erlangte. — Die Einführung des Namens „Carvon" anstatt des zuerst gebrauchten Ausdrucks „Carvol" empfahl WALLACH (A. **277** [1893], 116), um die Ketonatur des Körpers im Namen zum Ausdruck zu bringen.

VÖLCKEL (A. **35** [1840], 308) zerlegte das Kümmelöl durch fraktionierte Wasserdampfdestillation in verschiedene Anteile, von denen der vierte und letzte bei ca. 228° siedete. Die Analysen, welche VÖLCKEL von diesen Fraktionen mitteilt, zeigen, daß die ersten Fraktionen im wesentlichen einen Kohlenwasserstoff enthalten, dagegen die dritte und vierte Fraktion einen sauerstoffhaltigen Körper; jedoch gibt er für diesen keine Bruttoformel an.

SCHWEIZER (J. pr. **24** [1841], 257; A. **40**, 329) nennt den Kohlenwasserstoff des Kümmelöls „Carven" (vgl. auch über diese Bezeichnung, anfangs Carvin, BERZELIUS, Jahresb. der Chem. **XXII** [1843], 322, bei dem wir auch für den sauerstoffhaltigen Bestandteil des Kümmelöls den Namen „Carvol" finden) und führt den sauerstoffhaltigen Körper in Carvacrol über.

VARRENTRAPP (Handwörterbuch der Chemie von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER, **IV**, 686) entdeckt die Schwefelwasserstoffverbindung des Carvons; auch rühren von ihm richtige Analysen des abgeschiedenen Carvons her. Die Formel $C_{10}H_{14}O$ finden wir auch bei GERHARDT (Traité **III** [1854], 614), während

VOELCKEL (A. **85** [1853], 246; J. pr. **60**, 120) in einer späteren Abhandlung über das Kümmelöl allerdings auch richtige Analysen bringt, aber auf eine Bruttoformel $C_{30}H_{21}O_3$ (für C und O alte Atomzahlen) berechnet. V. destillierte über Ätzkali und schied die einzelnen Bestandteile des Kümmelöls durch fraktionierte Destillation ab. — Am Ende der Periode 1830—1857 kennen wir demnach vom Carvon zweifellos die

Bruttoformel $C_{10}H_{14}O$, auch seine Reindarstellung durch die Schwefelwasserstoffverbindung hindurch.

In der nächsten Periode, 1857—1872, ist eigentümlicherweise weder über Carvon, noch über Limonen ausführlich gearbeitet worden, so daß in chemischer Hinsicht keine neuen Resultate zu verzeichnen sind. — Bolley (J. pr. **103** [1868], 475) berichtet über das Vorkommen des Carvons im Curcumaöl (vgl. dagegen Flückiger, B. **9**, 470). — Arndt (B. **1**, 203) läßt Zinkstaub auf Carvon einwirken. — Gladstone (J. **1863**, 548) weist auf die Gegenwart von Carvon im ätherischen Öl von *Mentha viridis* hin.

Erst der nächste Zeitabschnitt, 1872—1887, brachte Klarheit über die Konstitution des Carvons, und zwar insofern als man das Carvon als hydriert-cyklisches Keton, welches in naher Beziehung zum p-Cymol stehe, aufzufassen hat. — Zunächst machte Gladstone (Soc. II, **10**, 1; J. **1872**, 813) Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Carvons: d_{20} = 0,9530, Sdp. 227°, n_A = 1,4886, Dispersion 0,0345, Refrakt.-Äqu. = 51,26, Zirkularpol. = + 145°. Ferner zeigt er, daß Carvon auch im Dillöl vorhanden ist.

Kekulé (B. **6**, 933) beschäftigt sich ebenfalls mit der Konstitution des Carvons und spricht es als wahrscheinlich aus, daß dem Carvon eine äthylenoxydartige Konstitution zukomme; vgl. ferner Kekulé u. Fleischer (B. **6**, 1087). — Wichtig ist alsdann die Abhandlung von Flückiger (B. **9**, 468) über Carvon, in der er das Vorkommen usw. bespricht; er findet, daß im Krauseminzöl ein l-Carvon vorkommt, worauf sich auch wohl die Angaben von Gladstone (a. a. O.) beziehen. — Nietzki (Ar. **204** [1874], 320) zeigt, daß im Öl der Dillfrüchte (*Anethum graveolens*), wie bereits Gladstone vermutet hatte, d-Carvon vorkommt. — Beyer (Ar. **221** [1883], 283) regeneriert d- und l-Carvon aus der Schwefelwasserstoffverbindung, bestimmt die physikalischen Daten und zeigt, daß beide Modifikationen dasselbe Carvacrol liefern.

Im Jahre 1884 beginnt Goldschmidt (B. **17**, 1577) seine Arbeiten, um die Natur des Carvons als Oxyd oder Keton festzustellen, indem er Hydroxylamin auf Carvon einwirken läßt; es gelingt ihm, ein aktives Oxim zu gewinnen, ebenso ein Phenylhydrazon. — In einer späteren Arbeit (B. **18**, 1729) berichten Goldschmidt und Zürrer über das Carvoxim und seine Derivate; es wird festgestellt, daß das aktive Nitrosohesperiden (-limonen) identisch ist mit dem aktiven Carvoxim. In den folgenden Arbeiten (B. **20**, 486, 2071) berichten Goldschmidt und Kisser über Konstitutionsfragen des Carvons und Limonens. — Brühl (B. **20**, 2307; **21**, 473) zeigt alsdann, daß das Carvon zweifellos zwei doppelte Bindungen enthalten muß, da es, wie Goldschmidt nachgewiesen hatte, eine Ketogruppe enthält. Somit kommt als wichtigstes Ergebnis in der Periode 1872—1887 hinzu, daß man die Ketonatur des Carvons außer allem Zweifel feststellt, ferner, daß in ihm zwei doppelte Bindungen enthalten sind, daß der Körper also in der Tat zu den monocyklischen gehört. Wir müssen immer im Auge behalten, daß die cyklische Natur des Carvons

nicht ohne weiteres feststand, sondern daß man auch Verbindungen wie das Citral und Citronellal zu den cyklischen rechnete, und daß allen diesen Zweifeln erst die Bestimmung der Molekularrefraktion ein Ende gemacht hat. Im Jahre 1887 kennen wir aber noch nicht die Natur der Propyl- bzw. Isopropylgruppe im Cymol, kennen ferner nicht die Lage der beiden doppelten Bindungen im Carvon, wenn auch die Stellung der Ketogruppe neben der Methylgruppe als richtig angenommen wurde, und zwar wegen des leichten Übergangs des Carvons in Carvacrol.

Erst in der letzten Periode sollten diese Lücken ausgefüllt werden. Im Jahre 1894 stellte Wagner seine Formeln für das Pinen, Limonen, Carvon und Tanaceton auf, von denen sich ein Teil als falsch erwies. Im Jahre 1895 stellten Tiemann und Semmler die Formeln des Carvenons, Carvons und Limonens fest. Zahlreich sind die Arbeiten, die im letzten Zeitabschnitt über das Carvon veröffentlicht worden sind; auf die Besprechung aller dieser wird gelegentlich der Besprechung der Derivate näher eingegangen werden.

Auf synthetischem Wege ist das Carvon aus dem Limonen zu gewinnen (vgl. dieses), indem man letzteres in das Bisnitrosochlorid überführt, dieses in das Nitrosolimonen, das identisch ist mit dem Carvoxim, aufspaltet, aus dem Carvon regeneriert werden kann. Da das Limonen auf synthetischem Wege vom Terpineol aus durch Wasserabspaltung leicht erhalten werden kann, anderseits das Terpineol entweder nach Tiemann über das Citral oder nach Perkin synthetisiert werden kann, so ist die Synthese des Carvons über das Limonen eine totale. — Jedoch auch vom Pinen aus gelangt man zum Carvon, indem man das Pinenbisnitrosochlorid durch Stehenlassen mit alkoholischer Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim umwandelt (Baeyer, B. **29**, 3). Über die Darstellung des i-Carvons aus dem Isopinoldibromid bzw. Pinolbromhydrobromid durch Behandlung mit Kalilauge vgl. Wallach (A. **306**, 272). Das Pinendibromid führt Godlewski in Eisessiglösung mittels Silberacetat in Sobrerol, Sobrerolacetat und Carveolacetat über; letzteres ist ein Umwandlungsprodukt des Sobrerolacetats (Ж. **37**, 424; C. **1905**, II, 483). — Vom Limonen kann man auch zum Carvon kommen, wenn man das Limonentetrabromid (vgl. dieses) zunächst in den Bromcarveolmethyläther überführt, der durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Carveolmethyläther gibt, der nun seinerseits bei der durch Oxydation Carvon liefert (Wlalach, A. **281**, 129). — Genvresse (C. r. **132**, 414) erhält durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Limonen das Limonenol, das durch Oxydation Limonenon gibt, das ev. identisch mit Carvon ist. Ferner kann man nach Wallach (A. **277**, 120) Limonen in Carvon überführen, wenn man vom Terpineolbisnitrosochlorid ausgeht; letzteres bildet durch Salzsäureabspaltung usw. Carvon (vgl. über alle diese Reaktionen die Tabelle). — Wir sehen, daß sowohl das aktive, als auch das i-Carvon synthetisiert werden können vom Limonen oder Terpineol aus.

Anderseits kann man vom Carvon aus sowohl zum Limonen kommen, als auch zum Terpinen, sowie Phellandren und schließlich auch zum

Carvestren; jedoch ist es bisher nicht möglich gewesen, vom Carvon aus zu den bicyklischen Terpenen wie Kampfen, Fenchen, Pinen usw. zu gelangen, dagegen sind die Ketone Carvotanaceton, Dihydrocarvon, Carvenon, Tetrahydrocarvon usw. vom Carvon aus darzustellen. Zu Gliedern der Menthonreihe dagegen gelangt man vom Carvon aus ebensowenig wie umgekehrt leicht von solchen der Menthonreihe zu denen der Carvonreihe.

Zur **Isolierung des Carvons** eignet sich am besten die Schwefelwasserstoffverbindung $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$ (vgl. diese).

Physik. Eig. des Carvons. VOELCKEL (A. **35**, 308): Sdp. 228°; (A. **85**, 249): Sdp. 225—230° $d_{15} = 0{,}953$, (in beiden Fällen durch fraktionierte Destillation gereinigt).

VARRENTRAPP gibt den Sdp. zu 250° an, obwohl er das Carvon durch die Schwefelwasserstoffverbindung gereinigt hat.

KEKULÉ und FLEISCHER (B. **6**, 1088): Sdp. 224,5—225°.

BEYER (Ar. **221** [1883], 283), für d-Carvon: Sdp. 224°, $d_{20/4} = 0{,}9598$, $[\alpha]_D = +62{,}07°$; l-Carvon: Sdp. 223—224°, $d_{20/4} = 0{,}9593$, $[\alpha]_D = -62{,}41°$.

FLÜCKIGER (B. **9**, 470) für das Carvon des Kümmelöls $\alpha_D = +15{,}6°$ (25 mm Säulenlänge).

GLADSTONE (Soc. **2**, II, 1; J. **1863**, 548) für Carvon aus *Mentha viridis*, Krauseminzöl: Sdp. 225°, $d = 0{,}9515$; (Soc. II, **10**, 1; J. **1872**, 813) für Carvon aus Kümmelöl: Sdp. 227°, $d_{20} = 0{,}9530$, $n_A = 1{,}4886$, Disp. = 0,0345, Refrakt.-Äqu. 51,26, Pol. = + 145°, für Dill-Carvon: Sdp. 225° $d_{20} = 0{,}9562$, $n_A = 1{,}4891$, Disp. = 0,0333, Refrakt.-Äqu. 51,15, Pol. = + 108°. Ebenda finden sich auch Daten für das linksdrehende Carvon: Sdp. 225°, $d_{20} = 0{,}9515$, $n_A = 1{,}4839$, Disp. = 0,0326, Refrakt.-Äqu. 50,86, Pol. = — 103°. — GLADSTONE (Soc. **49**, 609; J. **1886**, 295) für Carvon: $d_{11} = 0{,}9667$, $n_D = 1{,}5020$.

KANONNIKOW (B. **14** [1881], 1699): $d_{20} = 0{,}9538$, $n_A = 1{,}4751$, R. A. = 74,8, ber. für $C_{10}H_{14}O = 69{,}4$; K. legt die Formel $\frac{(n^2-1)}{d} \cdot P$ zugrunde und kommt hierbei zur Annahme dreier doppelter Bindungen (vgl. späterhin BRÜHL).

BRÜHL (B. **20**, 2307): M. R. = 45,49 (ber. für $C_{10}H_{14}O = 41{,}70$), woraus sich ein Inkrement 3,79 = 2 · 1,89 berechnet. — BRÜHL (B. **21**, 457 ff.): Sdp. 227°, $d_{11} = 0{,}9667$, $n_c = 1{,}4981$, M. R. = 45,49 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{14}O\overline{|^2} = 45{,}48$) (Daten von GLADSTONE zugrunde gelegt und Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$).

SCHIFF (B. **19**, 562): $Sdp._{753,2} = 227—228°$, $d_{228/4} = 0{,}7866$.

BRÜHL (B. **32**, 1224): $Sdp._{11} = 104°$, $d_{20/4} = 0{,}9608$, $n_{D_{18,2}} = 1{,}49994$.

EYKMAN (R. **14**, 188): $d_{12,4/4} = 0{,}9644$, $n_{\alpha_{12,4}} = 1{,}49923$.

Über das kryoskopische Verhalten vgl. BILTZ (Ph. Ch. **27**, 534).

HARRIES (B. **34**, 1928) findet für d- und l-Carvon: $Sdp._9 = 97—98°$, Sdp. 228° (Atmosph.), $d_0 = 0{,}9616$, $d_{19} = 0{,}9598$.

SCH. u. Co. (SCH. **1905**, I, 50): $Sdp._{5-6} = 91°$, $Sdp._{755} = 230°$, $d_{15} = 0{,}9645$, $n_{D_{20}} = 1{,}49952$, $\alpha_D = +59° 57'$. — Über die Molekularverbren-

nungswärme des Carvons = 1374,75 Kal. vgl. STOHMANN, RODATZ und HERZBERG (J. pr. II, **34**, 322); über das Molekularbrechungsvermögen vgl. auch GLADSTONE (Soc. **49**, 623).

Aus diesen Angaben ergibt sich, daß man den Siedepunkt des Carvons anfangs richtiger bestimmt hat als in den siebziger und achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts. Erst die Bestimmung von SCH. u. Co. zeigt, daß der Siedepunkt des Carvons höher liegt, als man bis jetzt angenommen hat, wodurch auch die Anomalie im Vergleich zum Carvotanaceton (Sdp. 227—228°) aufgehoben ist, da nach den früheren Angaben das in der Seitenkette ungesättigte Carvon niedriger sieden sollte, als das in der Seitenkette gesättigte Carvotanaceton. —

In bezug auf das natürliche Vorkommen des Carvons ist zu bemerken, daß es bald als d-, bald als l-Carvon vorkommt; die erstere Mod. ist bisher nur in Umbelliferen gefunden worden, das l-Carvon dagegen in einer Lauracee und einer Labiate, während das i-Carvon in dem ätherischen Öl einerGraminee, im Gingergrasöl, angetroffen wurde. Die Reduktionsprodukte des Carvons, das Dihydrocarvon und das Dihydrocarveol, kommen selten vor, dagegen ist man häufig dem in naher Beziehung zum Carvon stehenden Terpen Limonen in ätherischen Ölen begegnet.

Das Vorkommen des Carvons in ätherischen Ölen von Pflanzen, nach ihren Stammpflanzen geordnet, ist das folgende:

Gramineae.

Im Gingergrasöl (*Andropogon* spec.) fanden SCH. u. Co. (SCH. **1905**, I, 38) gelegentlich einer eingehenden Untersuchung in einer Fraktion vom $Sdp._5$ = 80—83,5°, als sie diese mit Bisulfitlösung behandelten und aus der Bisulfitverbindung das Keton regenerierten, ein Produkt vom Sdp. 230—231° (Atmosph.), $Sdp._5$ = 85—85,5°, $\alpha_D = -10^0 43'$, $d_{15} = 0{,}9645$, $n_{D_{20}} = 1{,}50030$. „Obwohl die Flüssigkeit optisch aktiv war, wurde doch durch daraus dargestellte Derivate festgestellt, daß das Keton aus inaktivem Carvon bestand; denn Oxim wie Semicarbazon hatten den für die betreffenden Derivate des inaktiven Carvons charakteristischen Schmelzpunkt. Jener lag bei 93—94°, dieser bei 153—154°."

Lauraceae.

Das Kuromojiöl (*Lindera sericea* Bl.) wurde von KWASNICK (Ar. **230** [1892], 265) näher untersucht und in ihm Limonen, Dipenten, Terpineol und das seltenere l-Carvon festgestellt; die Schwefelwasserstoffverbindung schmolz bei 214°.

Umbelliferae.

Das Vorkommen des Carvons im Kümmelöl (*Carum Carvi* L.) wurde oben bereits erwähnt; VARRENTRAPP stellte im Jahre 1849 aus dem Kümmelöl zuerst die Schwefelwasserstoffverbindung des Carvons her. Der Gehalt des Kümmelöls an Carvon wechselt; das Volumgewicht des Rohöls schwankt von 0,907—0,915; unverfälschtes Kümmelöl soll zwischen

50 und 60 % Carvon enthalten. Über die direkte Bestimmung des Carvons im Kümmelöl vgl. Kremers und Schreiner (Pharm. Rev. **14** [1896], 76), die auf Anwendung des Hydroxylamins beruht (vgl. dagegen Sch. **1896**, II, 49). In der Voraussetzung, daß Carvon und Limonen die einzigen (wichtigen) Bestandteile des Kümmelöls sind, läßt sich der Gehalt an Carvon in Prozenten (x) nach folgender Formel berechnen: $x = \frac{(a - b\cdot)100}{c}$, in der c die Differenz der spez. Gewichte des Carvons (0,964) und Limonens (0,850), a das spez. Gewicht des zu untersuchenden Öles und b das spez. Gewicht des Komponenten Limonen bedeutet (H. u. G., S. 724). — Über weitere Methoden zur quantitativen Bestimmung des Carvons vgl. Walther (Pharm. Central-H. **41**, 613), Labbé (Bl. III, **23**, 283), Kremers (Journ. soc. chem. industry **20**, 16; C. **1901**, I, 706) und Sadtler (Am. Journ. Pharm. **76** [1904], 84; Journ. soc. chem. industry **23** [1904], 303).

Ebenfalls im ätherischen Öl einer Umbellifere, im Dillöl (*Anethum graveolens* L.), findet sich d-Carvon (Gladstone, Soc. II, **10**, 1; J. **1872**, 813). Gl. machte besonders darauf aufmerksam, daß das Keton des Dillöls dieselben Eigenschaften besitze wie jenes im Kümmelöl. — Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 24) finden in einem spanischen Dillöl nur 16 % Carvon (vgl. auch Flückiger, B. **9**, 468).

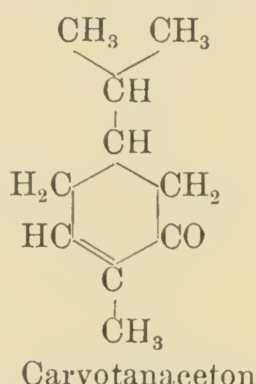
Labiatae.

Gladstone isolierte das l-Carvon aus Krauseminzöl (*Mentha viridis* L.); er gab ihm den Kollektivnamen „Menthol" (vgl. Flückiger, B. **9** [1876], 473). Erst Beyer (Ar. **221** [1883], 283) wies nach, daß das Carvon des Krauseminzöls ebenso stark links drehe, als das d-Carvon des Kümmelöls nach rechts drehte. B. konstatierte im Krauseminzöl ca. 35—56 % l-Carvon. — Schreiner (Pharm. Rev. **14** [1896], 244) gibt den Gehalt des amerikanischen Krauseminzöls zu 56 % an l-Carvon an. Das russische Krauseminzöl unterscheidet sich nach Sch. u. Co. (Sch. **1898**, I, 28) von dem deutschen und amerikanischen durch faden Geruch, durch niedriges Volumgewicht (0,88) und geringe optische Drehung (— 23°), während bei den anderen beiden Ölen das Volumgewicht zwischen 0,92 bis 0,98 schwankt und die Drehung eine Höhe von — 43° erreicht. Die chemische Untersuchung des russischen Krauseminzöls ergab ein Schwefelwasserstoff-l-Carvon vom Smp. 210°; es wurden schließlich 5—10 % l-Carvon, 50—60 % l-Linalool, 20 % Cineol und l-Limonen nachgewiesen, so daß sich das russische von den anderen Krauseminzölen durch beträchtlichen Gehalt an Linalool und durch geringen Gehalt an l-Carvon unterscheidet.

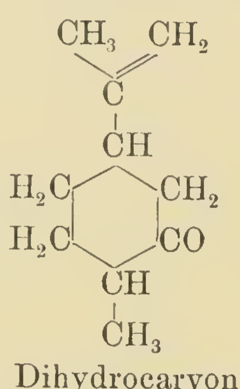
Physiol. Eig. des Carvons. Über das Verhalten des Carvons im Tierkörper berichtet Hildebrandt (Zeitschr. Phys. Chem. **36**, 44; C. **1902**, II, 1426): er hoffte, durch Oxydation eine Glukuronsäurepaarung zu erhalten. In der Tat entstehen „gepaarte Glukuronsäuren", jedoch liefern diese bei der Spaltung keine gut charakterisierten Carvonderivate. Über die physiologische Einwirkung des Carvons auf den tierischen Organismus

berichtet ferner MATZEL (Diss. Halle **1905**); er findet, daß Carvon enthaltende Luft ebenso wie die Anwesenheit von Fenchon und Kampfer bei Fröschen Lähmungserscheinungen hervorruft, und daß Warmblüter unter Krampf- und Lähmungserscheinungen in Carvon- und Kampferatmosphäre zugrunde gehen, während sie sich nach Einatmen von Fenchon wieder erholen.

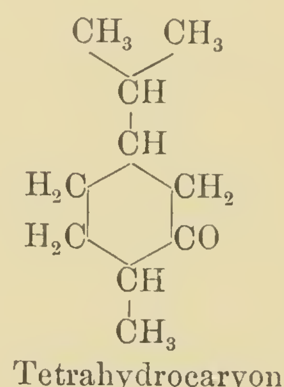
Chem. Eig. des Carvons. Durch Reduktion können aus dem Carvon das Carvotanaceton, das Dihydrocarvon und das Tetrahydrocarvon entstehen, je nachdem eine der beiden doppelten Bindungen oder beide reduziert werden, die Ketogruppe aber intakt bleibt:



Carvotanaceton



Dihydrocarvon

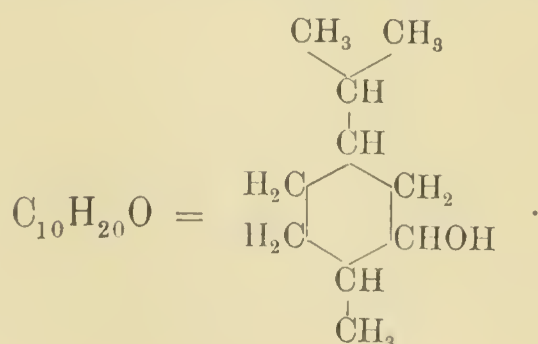


Tetrahydrocarvon

Durch Reduktion der Ketogruppe in diesen drei Ketonen kommt man vom Dihydrocarvon zum Dihydrocarveol, und vom Tetrahydrocarvon zum Tetrahydrocarveol; dagegen ist der zum Carvotanaceton gehörige Alkohol bisher nicht bekannt geworden. Reduziert man das Carvon mit Zinkstaub und Alkohol, so gelangt man zum Dihydrocarvon, reduziert man das Bromwasserstoffcarvon mit Zinkstaub und Eisessig, so kommt man zum Carvotanaceton, während man Tetrahydrocarvon direkt nicht aus Carvon erhalten kann, sondern aus Bromwasserstoffdihydrocarvon durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, bzw. indem man das Dihydrocarvon zu Carvenon invertiert und letzteres alsdann reduziert. — Das eigentliche Carveol $C_{10}H_{16}O$ ist durch Reduktion des Carvons bisher nicht gewonnen worden; über das Limonenol, das ev. Carveol ist, vgl. unter Limonen, Bd. II, S. 353 (GENVRESSE, C. r. **132**, 414; C. **1901**, I, 739).

Die Eigenschaften und Reaktionen des Carvotanacetons, Dihydrocarvons und der durch Invertierung aus letzterem zu gewinnenden beiden Ketone, des Carvenons und Carons, sind bereits ausführlich erörtert worden, so daß von den Reduktionsprodukten des Carvons an dieser Stelle nur Erwähnung finden soll das

Tetrahydrocarveol (sekundäres Carvomenthol)



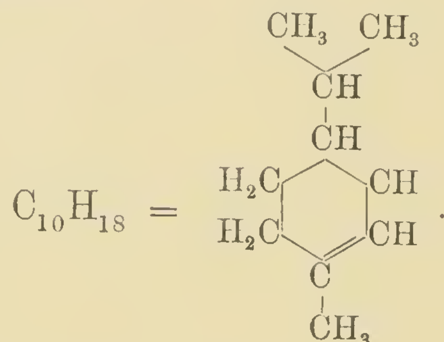
W. (A. **277** [1893], 130) erhält durch Reduktion des Carvenons mittels Na und Alkohol das Tetrahydrocarveol, Sdp. 220°, $d_{22} = 0{,}904$, $n_D = 1{,}4636$, $d_{23} = 0{,}90$, $n_D = 1{,}46246$, es riecht dem Terpineol ähnlich, liefert ein Phenylurethan vom Smp. 74—75° und geht beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat nach W. in einen bei 175—176° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ über. — v. Baeyer (B. **26** [1893], 822) erhielt aus dem Acetat des Dihydrocarveols durch Anlagerung von Jodwasserstoff ein Hydrojodid, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in das Tetrahydrocarveolacetat überging, aus dem durch Verseifen Tetrahydrocarveol erhalten wurde. Durch Oxydation dieses Alkohols erhielt v. B. das Tetrahydrocarvon. Durch Reduktion des Tetrahydrocarvons gewann v. B. das Tetrahydrocarveol zurück; es siedete nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck und roch nach Orangenblüten. — Semmler (B. **27** [1894], 895) reduzierte das Carvotanaceton mit Na und Alkohol und erhielt ebenfalls Tetrahydrocarveol. — Ferner sei erwähnt, daß Brunel (Bl. III, **33** [1905], 269) durch Reduktion des Carvacrols nach Sabatier und Senderens ein Hexahydrocarvacrol vom Sdp. 219—221,5° erhalten hat. — Schließlich entstehen die aktiven Tetrahydrocarveole nach Wallach und Herbig (A. **287** [1895], 371) durch Reduktion des n-(α-)Phellandrennitrits mit Na und Alkohol: Sdp.$_{12}$ = 100 – 104°. — Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **56**, 248; **60**, 257) beschäftigen sich ebenfalls mit dem Tetrahydrocarveol. K. und L. stellen zunächst das Dihydrocarvon dar, isomerisieren dieses mittels Bromwasserstoff zu Carvenon und reduzieren letzteres zu Tetrahydrocarveol, das sie zu Tetrahydrocarvon oxydieren und dann wieder zum Alkohol reduzieren: Sdp. 220°, $d_{23} = 0{,}9010$, $n_D = 1{,}4696$, M.R. = 47,58 (ber. für einen Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ 47,55). Auch beobachteten K. und L. optische Aktivität, indem das aus l-Carvon dargestellte Tetrahydrocarveol zeigte: $d_{20/4} = 0{,}9055$, $[\alpha]_D = -3°32'$, während das Carvomenthol aus d-Carvon $d_{20/4} = 0{,}9080$, $n_D = 1{,}4690$, $[\alpha]_D = 0°$ besaß. Der Essigsäureester des Carvomenthols $C_{10}H_{19}OCOCH_3$ zeigte: Sdp.$_{761}$ = 235—238°, Sdp.$_{11}$ = 105—107°, $d_{22/4} = 0{,}9280$, $n_D = 1{,}45079$, $[\alpha]_D = +4°7'$. Das Carvomenthylchlorid wurde gewonnen aus dem Carvomenthol durch fünfstündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 160°: Sdp.$_{15}$ = 90—95°, inaktiv, $d_{21/4} = 0{,}9450$, $n_D = 1{,}46534$. Carvomenthylbromid: Sdp.$_{10}$ = 95 – 99°, $d_{21/21} = 1{,}1870$, $n_D = 1{,}49060$.

Klages und Kraith (B. **32**, 2550) beschäftigten sich mit dem Abbau des Carvomenthols, indem sie zunächst das Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ mittels PCl_5 darstellen: Sdp.$_{20}$ = 85°, $d_{18} = 0{,}935$, $n_D = 1{,}46179$. — Zu den Chloriden $C_{10}H_{19}Cl$, die Kondakow mittels Salzsäure bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr und Klages und Kraith mittelt PCl_5 aus Carvomenthol erhalten haben, ist zu bemerken, daß wohl primär das sekundäre Chlorid entstehen dürfte, daß jedoch bei höherer Temperatur zweifellos Salzsäure aus dem Chlorid abgespalten wird, wobei sich in erster Linie Carvomenthen bildet, welches nun seinerseits mit HCl das tertiäre Carvomenthylchlorid

liefert. Weiteren Versuchen muß es vorbehalten bleiben zu entscheiden, wieviel von dem einen oder anderen Chlorid entsteht.

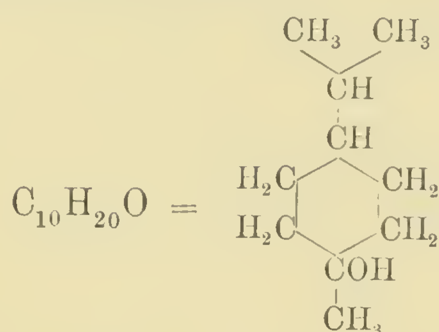
Das Carvomenthol hat die größte Ähnlichkeit mit dem Menthol; wie dieses besitzt es drei asymmetrische Kohlenstoffatome, so daß acht aktive Modifikationen existieren können; jedoch sind diese Verhältnisse beim Carvomenthol noch weniger studiert als beim Menthol. Das über das Menthylchlorid (vgl. dieses Gesagte) gilt mut. mut. auch vom Carvomenthylchlorid. — Durch Salzsäureabspaltung entsteht aus dem Carvomenthylchlorid das

Carvomenthen



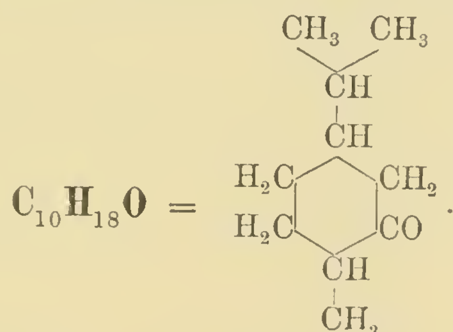
Diesen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 175—176° gewann zuerst v. Baeyer (B. **26**, 824), indem er Tetrahydrocarveol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade behandelte und das Reaktionsprodukt mit Chinolin destillierte, oder aber auch, indem er Limonendijodhydrat mittels Zinkstaub und Eisessig reduzierte (v. Baeyer, B. **26**, 2564). Wallach (A. **277**, 132) läßt auf das Tetrahydrocarveol Kaliumbisulfat eine Stunde lang bei 200° einwirken: Sdp. 175—176°. — Kondakow und Lutschinin (J. pr. II, **60**, 273) stellen das Carvomenthen dar, indem sie das Bromid bzw. Chlorid mit alkoholischer Kalilauge zersetzen: $Sdp._{750}$ = 172—174,5°, $d_{16,5/4} = 0,8230$, $n_D = 1,45979$, $[\alpha]_D = -2°4'$, M. R. = 45,68 (ber. für $C_{10}H_{18}$|⁼ = 45,64); auch in der von den Genannten erhaltenen höher siedenden Fraktion, Sdp. 174,5—178°, war wesentlich Carvomenthen enthalten. Das Chlorwasserstoff-Carvomenthen zeigte: $Sdp._{18}$ = 90 bis 98°, $d_{19/4} = 0,9390$, $n_D = 1,464941$. Bromwasserstoff-Carvomenthen: $Sdp._{10}$ = 92—,98°, $d_{20,5/4} = 1,1620$, $n_D = 1,48822$. Carvomenthen aus dem Bromwasserstoff-Carvomenthen hatte: Sdp. 172—175°, $d_{20/4} = 0,8230$, n_D = 1,45959, $[\alpha]_D = 0°23'$. Ferner werden Halogenhydrine des Carvomenthens erhalten: bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf diese Additionsprodukte wird Carvomenthol, ferner ein Körper $C_{10}H_{22}O_3$ vom Smp. 201 bis 202° gebildet (vgl. die Originalarbeit). — Unter den Halogenwasserstoffanlagerungsprodukten an Carvomenthen, wobei im wesentlichen tertiäre Halogenide entstehen dürften, befinden sich sicherlich Anteile, welche auch in dem Rohhalogenid vorhanden sind, das aus Tetrahydrocarveol mit HCl bzw. PCl_5 erhalten wird: je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung bei der Darstellung letzterer aus dem Tetrahydrocarveol ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Halogenwasserstoffabspaltung, so daß bei erneuter Anlagerung tertiäre Halogenide entstehen. — Nach v. Baeyer (B. **26**, 824) bildet das Carvomenthen ein Dibromid $C_{10}H_{18}Br_2$.

Das tertiäre Carvomenthol

$C_{10}H_{20}O$ = 

gibt v. Baeyer (B. **26**, 2270) an erhalten zu haben, indem er an Carvomenthen Jodwasserstoff anlagerte, die getrocknete, in Eisessig gelöste Halogenverbindung mit essigsaurem Silber behandelt und das gebildete Acetat verseifte: $Sdp._{17}$ = 96—100°; es gab mit Bromwasserstoff ein Bromid, das mit Chinolin das bei 174,5° siedende Carvomenthen lieferte. — Das tertiäre Carvomenthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$ läßt sich nach v. Baeyer aus dem Carvomenthen über das Jodid in ätherischer Lösung mit Silbercyanat usw. darstellen; der Phenylsulfoharnstoff schmilzt bei 128°, die Benzoylverbindung bei 110°.

Tetrahydrocarvon und seine Derivate

$C_{10}H_{18}O$ = 

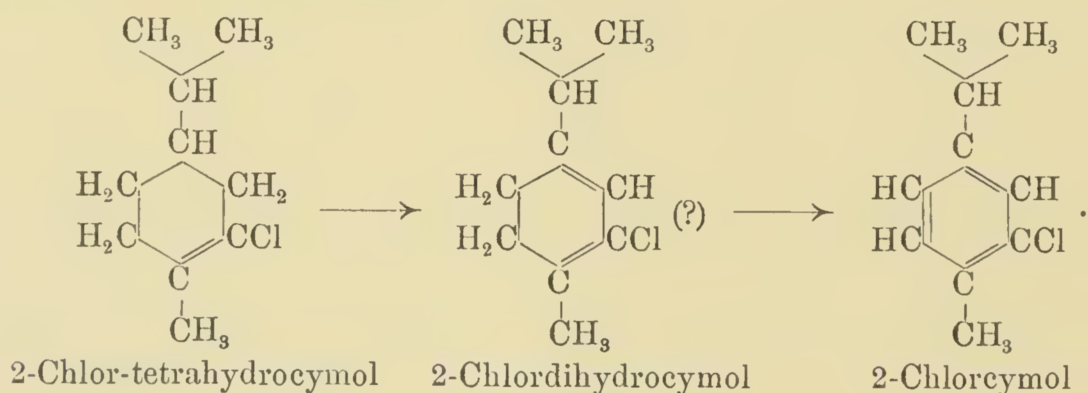
Wallach (A. **277**, 133) erhält das Tetrahydrocarvon durch Oxydation des Tetrahydrocarveols mit CrO_3: Sdp 220—221°, $d_{20} = 0{,}904$, $n_D = 1{,}45539$; es liefert mit Natriumbisulfit eine kristallisierte Doppelverbindung. Sein Oxim $C_{10}H_{18}$:NOH schmilzt bei 105°. Wallach (B. **28**, 1962) gibt für das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton an: Sdp. 220—221°, d_{20} = 0,9055. — v. Baeyer (B. **26**, 822) stellt aktives Tetrahydrocarvon ebenfalls aus dem Tetrahydrocarveol durch Oxydation mit CrO_3 dar: Sdp. 222 bis 223°; Smp. des Oxims 99—101°. — Wallach und Herbig (A. **287**, 378) beobachteten für das Tetrahydrocarvon aus l-Phellandren: Sdp. um 220°; das aktive Ketoxim aus l-Phellandren war rechtsdrehend und schmolz bei 97—99°, das Semicarbazon bei 185—187°. — Für das Semicarbazon des Tetrahydrocarvons gibt Wallach (A. **286**, 107) den Smp. 174° an. v. Baeyer (B. **28**, 1601) findet für das i-Semicarbazon ebenfalls den Smp. 174°, dagegen für aktives Semicarbazon den Smp. 194—195°; vgl. auch Wallach (B. **28**, 1961), der abermals für das Semicarbazon den Smp. 173° fand, jedoch war der Smp. wenig konstant. Schließlich wurde das Keton durch das Oxim gereinigt; alsdann erhielt

W. sofort ein Semicarbazon vom Smp. 174°, während aus den Mutterlaugen ein solches vom Smp. 135—140° gefunden wurde. Von den aktiven Semicarbazonen ist nach WALLACH nur ein einziges bekannt, und zwar vom Smp. 185—187°.

v. B. (B. **28**, 1600) stellte das Tetrahydrocarvon aus dem Caron dar, indem er die durch Einwirkung von Amylformiat und Na in ätherischer Lösung auf Caron entstehende Oxymethylenverbindung des Tetrahydrocarvons zerlegte.

PERKIN (Soc. **73**, 858) beobachtet: $d_{25/4}$ = 0,9065 für i-Tetrahydrocarvon. — HARRIES und STIRM (B. **34**, 1933) stellen das aktive Tetrahydrocarvon aus dem aktiven Carvotanaceton durch Reduktion mittels Zinkstaub und alkohol. Natronlauge her. WALLACH (A. **287**, 376) bringt 30 g Phellandrennitrit zu einer erwärmten Lösung von 14,2 g Na in absol. Alkohol und versetzt die filtrierte Lösung mit 800 ccm absol. Alkohol und 70 g Na.

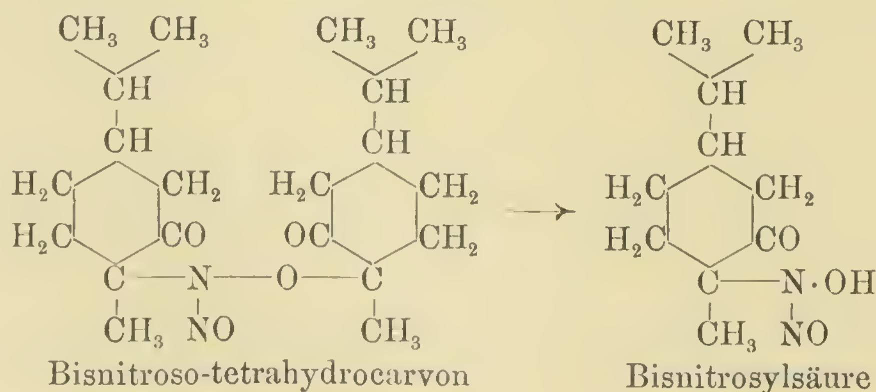
Über den Abbau des Tetrahydrocarvons berichten KLAGES und KRAITH (B. **32**, 2550); durch Behandlung mit PCl_5 führen sie das Keton in das 2-Chlortetrahydrocymol über: $Sdp._{20}$ = 112°, Sdp. 210—211°, d_{18} = 1,001, n_D = 1,52301. Durch Einwirkung von Brom sind daraus das Monobrom-2-chlortetrahydrocymol $C_{10}H_{16}ClBr$ erhalten: d_{18} = 1,423; durch Abspaltung von HBr bildet sich aus dieser Verbindung ein 2-Chlordihydrocymol: Sdp. 210—212°, d_{18} = 1,01, n_D = 1,51202. Durch Behandlung mit Brom geht das 2-Chlor-dihydrocymol in Monobrom-2-chlordihydrocymol $C_{10}H_{14}BrCl$ über, d_{18} = 1,543 und dieses liefert mit Chinolin behandelt das 2-Chlorcymol: Sdp. 215—216°. Wir haben demnach folgende Übergänge:



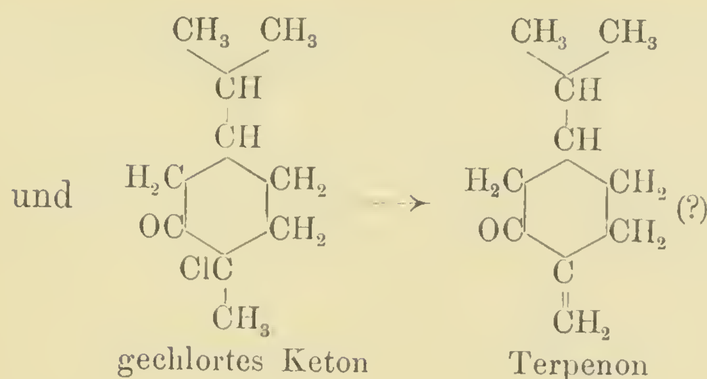
2-Chlor-tetrahydrocymol 2-Chlordihydrocymol 2-Chlorcymol

Das Chlormenthen $C_{10}H_{17}Cl$ regeneriert, mit Schwefelsäure behandelt, Tetrahydrocarvon.

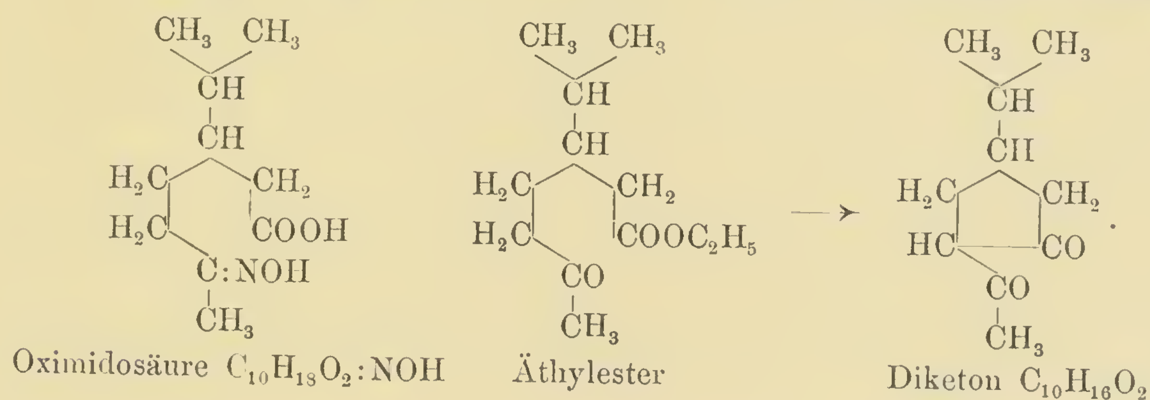
Das Bisnitroso-tetrahydrocarvon und seine Derivate.



Bisnitroso-tetrahydrocarvon Bisnitrosylsäure

und 

v. BAEYER (B. **28**, 1588) läßt salpetrige Säure auf Tetrahydrocarvon einwirken und erhält dabei das Bisnitroso-tetrahydrocarvon (vgl. auch v. BAEYER und OEHLER, B. **29**, 33): Smp. 119°. Dieses geht bei der Behandlung mit Salzsäure in Tetrahydrocarvon-bisnitrosylsäure vom Smp. 82° und ein gechlortes Keton über, aus dem beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat das Terpenon $C_{10}H_{16}O$, Sdp. 233—235°, erhalten wird; dieses gibt ein wasserhaltiges Semicarbazon vom Smp. 222—223°; das Terpenon ist nicht identisch mit Carvotanaceton. — Durch Spaltung mit Amylnitrit und HCl erhalten v. B. und OEHLER die Oximidosäure $C_{10}H_{18}O_2:NOH$ vom Smp. 75—77°, welche die 5-Isopropylheptan-2-on-säure vom Smp. 40°, $Sdp._{20} = 192°$, liefert; das Phenylhydrazon der letzteren schmilzt bei 102°, der Äthylester zeigt $Sdp._{12} = 143—146°$. Aus diesem Äthylester bildet sich bei Einwirkung von Na das 1-Acetyl-4-isopropylcyklopentan-2-on, also ein Diketon $C_{10}H_{16}O_2$, dessen Kupfersalz grüne Nadeln bildet; es zeigt $Sdp._{25} = 130—132°$; sein Dioxim $C_{10}H_{16}(NOH)_2$ schmilzt bei 165°. Wir haben folgende Übergänge:

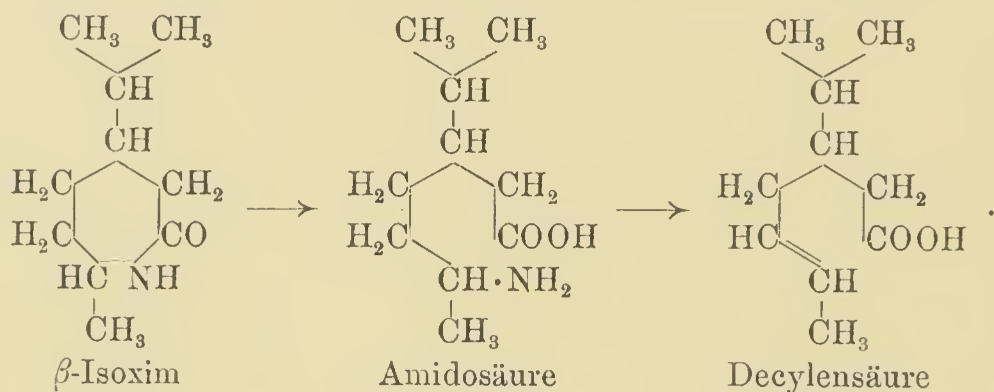


Durch direkte Oxydation des Tetrahydrocarvons erhielten v. B. und OEHLER Isopropylbernsteinsäure vom Smp. 114—115°, ev. auch Isopropyladipinsäure.

Das Tetrahydrocarvoxim und seine Derivate. Das Oxim des razemischen Tetrahydrocarvons zeigt, wie oben angegeben, den Smp. 105°, während die Oxime der aktiven Carvomenthone bei 97—99° schmelzen. Durch Reduktion des bei 105° schmelzenden Oxims (A. **277**, 137) mit Na und Alkohol erhielt WALLACH das Tetrahydrocarvylamin $C_{10}H_{19}NH_2$: Sdp. 211—212°; das Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$ desselben schmilzt bei 121—122°, seine Formylverbindung $C_{10}H_{19}NH \cdot CHO$ bei 61—62°, die Acetylverbindung $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$ bei 124—125°, der Phenylsulfo-

harnstoff $CS<\begin{smallmatrix}NH\cdot C_{10}H_{19}\\ NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ bei 117°, der Harnstoff $CO<\begin{smallmatrix}NH_2\\ NH\cdot C_{10}H_{19}\end{smallmatrix}$ bei 193—194°.

Das α-Isoxim $C_{10}H_{19}\cdot NO$ erhielt WALLACH (A. **277**, 136), als er Tetrahydrocarvoxim in Chloroformlösung mit PCl_5 behandelte: Smp. 51 bis 52°, geht beim Erhitzen auf 100° in das β-Isoxim über. — Das β-Isoxim vom Smp. 104°, das weniger löslich ist als das α-Isoxim, entsteht, wie erwähnt, durch Erhitzen des α-Isoxims auf 100°, oder indem man nach WALLACH (A. **312**, 203) das Tetrahydrocarvoxim mit Eisessig-Schwefelsäuregemisch behandelt. Durch Erhitzen mit verd. Salzsäure läßt sich dieses Isoxim aufspalten wie die analogen Verbindungen der Menthonreihe, wobei das Chlorhydrat einer Amidodecylsäure $C_{10}H_{21}O_2N$ entsteht vom Smp. 201—202°. Durch salpetrige Säure läßt sich die Amidodecylsäure unter Wasserabspaltung in eine Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ überführen: Sdp. 257—260°, $d_{20} = 0{,}936$, $n_D = 1{,}4544$, M. R. = 49,21 (ber. für eine Säure $C_{10}H_{18}O_2\,\overline{|}$ = 49,44). Wir haben folgende Umformungen:



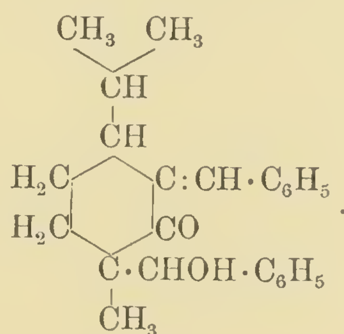
Natürlich kann die BECKMANNsche Umlagerung auch im andern Sinne erfolgen, und ebenso kann die Ammoniak- bzw. Wasserabspaltung anders, wie angegeben, vor sich gehen.

In einer späteren Arbeit kommen WALLACH und FRESENIUS (A. **323**, 323) auf das β-Isoxim zurück und klären die Konstitution der Amidosäure und der Decylensäure auf. Es wurde der Amidosäureäthylester $C_{12}H_{25}O_2N$ dargestellt: Sdp.$_{20}$ = 149°, der Amidosäuremethylester $C_{11}H_{23}O_2N$ siedet unter 18 mm Druck zwischen 133—134°; die Ester zeigen große Neigung sich durch Alkoholabspaltung in das β-Isoxim zurückzuverwandeln. Durch Behandlung des Amidosäureäthylesters in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht der Äthylester der Decylensäure $C_{10}H_{17}O_2\cdot C_2H_5$, Sdp.$_{13}$ = 108—111° und der Äthylester der Oxydecylsäure $C_{10}H_{18}\cdot(OH)O_2\cdot C_2H_5$, Sdp.$_{13}$ = 152—155°. Das Betaïn aus der Amidodecylsäure $C_{12}H_{24}O_2N$ und dessen Platinsalz wurden ebenfalls dargestellt. — In bezug auf die bereits oben erwähnte Umsetzung der Amidosäure mit salpetriger Säure ist zu bemerken, daß außer der Decylensäure noch ein Lakton und eine Oxysäure entstehen. Die ersten beiden Verbindungen sind mit Wasserdampf flüchtig und lassen sich so von der Oxysäure, die nicht flüchtig ist, trennen. Durch Oxydation der Oxysäure mit Chromsäure wurde eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$,

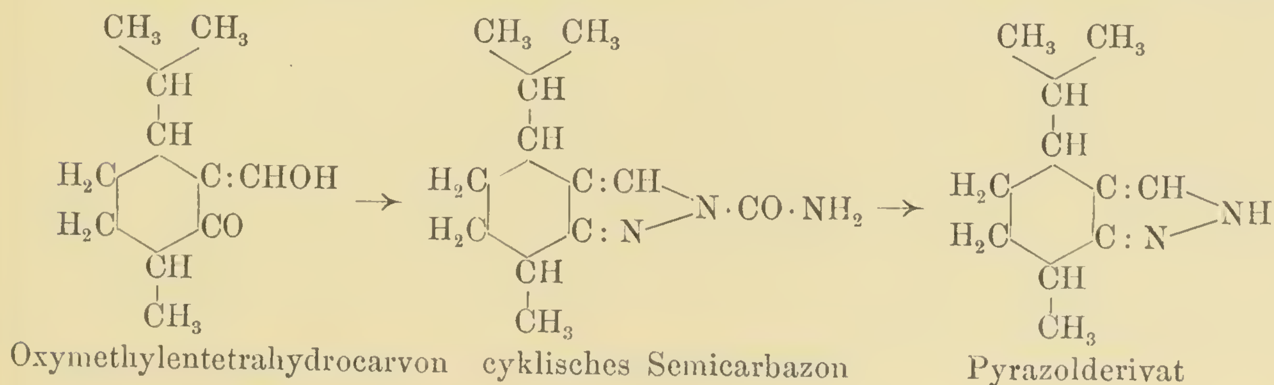
die 5-Isopropyl-heptan-2-on-säure vom Smp. 37—38° (s. oben), gewonnen, deren Semicarbazon bei 137—138° bzw. 151—152° schmolz. Durch weitere Oxydation wurde symmetrische Isopropylglutarsäure vom Smp. 97—98° erhalten. Das Lakton $C_{10}H_{18}O_2$ zeigte den $Sdp._{20} = 152$ bis 154° und stellt ein ε-Lakton dar. Das Amid der Decylensäure $C_{10}H_{19}ON$ schmilzt bei 63—64°, das Nitril $C_9H_{17}CN$ kann aus dem Tetrahydrocarvoxim (A. **277**, 159) direkt gewonnen werden oder es entsteht auch aus dem eben erwähnten Amid durch Wasserentziehung mittels P_2O_5 und zeigt den $Sdp._{12} = 99—100°$. Durch Reduktion geht das Nitril in eine Base $C_{10}H_{19}NH_2$ vom $Sdp._{12} = 89—90°$ über, die mit salpetriger Säure einen Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ liefert; letzterer besitzt einen unangenehmen Geruch, der nicht an jenen des Menthocitronellols erinnert.

Benzylidentetrahydrocarvon $C_{24}H_{28}O_2$ erhält WALLACH (A. **305**, 266), indem er in ein Gemisch von 20 g Tetrahydrocarvon und 14 g Benzaldehyd unter Kühlung 2—3 Stunden lang trocknes HCl-Gas einleitet; Smp. 175°; die Reaktion verläuft, jedoch keineswegs glatt, nach folgender Gleichung:

$C_{10}H_{18}O + 2\,C_6H_5CHO = H_2O + C_{24}H_{28}O_2$; ev. liegt folgende Verbindung vor:



Das Oxymethylentetrahydrocarvon $C_{11}H_{18}O_2$ erhielt WALLACH

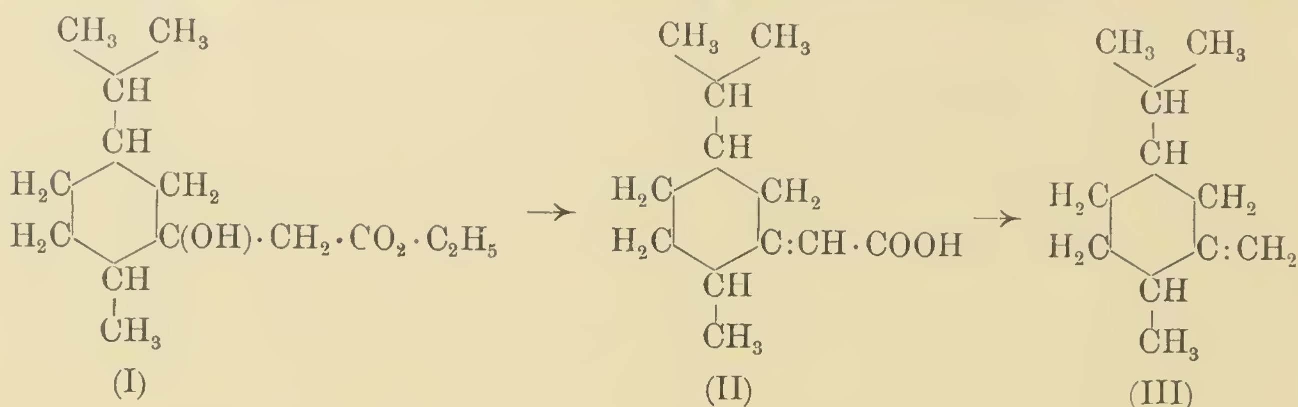


Oxymethylentetrahydrocarvon cyklisches Semicarbazon Pyrazolderivat

(A. **329**, 123) als eine schwach gelblich gefärbte, unter 16 mm Druck bei 131—135° übergehende Flüssigkeit; diese Oxymethylenverbindung gab kein normales Semicarbazon, sondern sofort ein cyklisches der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}ON_3$ vom Smp. 178—182°; man erhielt einen doppelten Schmelzpunkt, wenn die Substanz schnell in ein Bad von 150° eingetaucht wurde. Durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure erhält man aus dem Semicarbazon die ölige Pyrazolbase $C_{11}H_{18}N_2$; diese liefert ein Platinsalz $(C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ vom Smp. 226—228°. — Über die

Darstellung der Oxymethylenverbindung des Tetrahydrocarvons aus dem Caron durch Einwirkung von Na und Amylformiat vgl. v. BAEYER (B. **28**, 1600).

Den Carvomentholessigester $C_{14}H_{26}O_3$ (I) stellt WALLACH (A. **323**,



154) dar aus Tetrahydrocarvon, Bromessigester und Zink; $Sdp._{16} = 162$ bis 164°; nach Cedernöl riechende Verbindung. Durch Wasserabspaltung aus dem Ester gelangt man zu dem ungesättigten Ester $C_{14}H_{24}O_2$ vom $Sdp._{13} = 150—152°$, dessen freie Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (II) unter 11 mm Druck bei 166—172° siedet. Das Homocarvomenthen $C_{11}H_{20}$ (III) wird durch Erhitzen dieser ungesättigten Säure dargestellt; Sdp. 194 bis 196°, $d_{20} = 0{,}8300$, $n_D = 1{,}46187$.

Die Oxydation des Tetrahydrocarvons wurde von v. BAEYER und VILLIGER (B. **32** [1899], 3625) mit Hilfe des CAROschen Reagens ausgeführt. An Stelle der Mischung des Persulfats mit konz. H_2SO_4 wenden v. B. und V. später eine Mischung von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (5%) mit dem fünffachen Gewicht konz. H_2SO_4 an (B. **33**, 124). Sie erhalten bei der Oxydation des Tetrahydrocarvons das ε-Lakton der 5-Isopropylheptan-2-ol-säure. Durch Verseifen geht das Lakton in eine Alkoholsäure über, welche bei der Oxydation eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ liefert, Smp. 38°, $Sdp._{12} = 180—185°$; ihr Oxim schmilzt bei 74° (v. B. und OEHLER, B. **29**, 27). Außer dem Lakton bilden sich bei erwähnter Oxydation auch Säuren (vgl. oben unter Decylensäure).

WALLACH (A. **339**, 112) oxydiert das Tetrahydrocarvon mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung und erhält dabei eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, welche durch Oxydation mit alkalischer Bromlösung in Isopropyladipinsäure vom Smp. 75—76° übergeht.

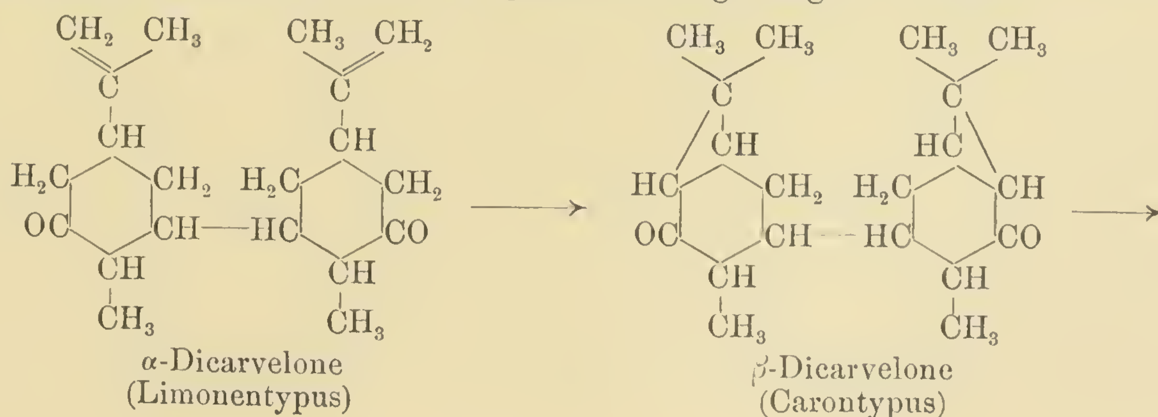
Als weitere Reduktionsprodukte des Carvons sind zu erwähnen die Dicarvelone des Carvons; diese Verbindungen erhält WALLACH (A. **279**, 379), indem er Carvon mit Zinkstaub und wäßrigem oder alkoholischem Kali reduziert, oder auch als Nebenprodukt bei der Reduktion mittels Na und Alkohol; Smp. 148—149°. Das Dicarvelon aus d-Carvon ist linksdrehend, die razemische inaktive Verbindung besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt; beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 tritt keine merkliche Veränderung der Substanz ein. — In einer späteren Abhandlung (A. **305**, 223; C. **1898**, I, 572) kommt W. auf dieses Reaktionsprodukt

zurück und zeigt, daß bei der direkten Reduktion des Carvons ein Dicarvelon entsteht, das nunmehr als α-Mod. bezeichnet wird; zu ihrer Gewinnung kann man vom d- oder l-Carvon ausgehen. Das D-α-l-Dicarvelon und L-α-d-Dicarvelon vom Smp. 148° (die Bezeichnungsweise der Körper ist in analoger Weise wie bei den Fenchonderivaten je nach der optischer Aktivität des Ausgangsmaterials usw. gewählt) erhält W. als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dihydrocarvon aus Carvon mittels Zink und Natronlauge (vgl. Originalarbeit). Das α-Dicarvelon aus d-Carvon zeigt: $[\alpha]_D = -72{,}92^0$ (Chlorof.): das α-Dicarvelon aus l-Carvon hat: $[\alpha]_D = +73{,}28^0$. Das i-α-Dicarvelon schmilzt bei 120—121°. Das Phenylhydrazon des D- und L-α-Dicarvelons $C_{20}H_{30}(N_2HC_6H_5)_2$ schmilzt bei 215°, während das der inaktiven Verbindung bereits bei 200° schmilzt. Das D- und L-α-Dicarvelonoxim $C_{20}H_{30}(NOH)_2$ schmilzt bei 223°, das i-α-Dicarvelonoxim bei 287°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid lassen sich die Oxime leicht acetylieren. Das Acetylierungsprodukt aus dem aktiven Oxim schmilzt bei 187°, dasjenige aus dem inaktiven bei 166°. Das Hydrobromid der aktiven α-Dicarvelon $C_{20}H_{30}O_2 \cdot 2\,HBr$ schmilzt bei 165°.

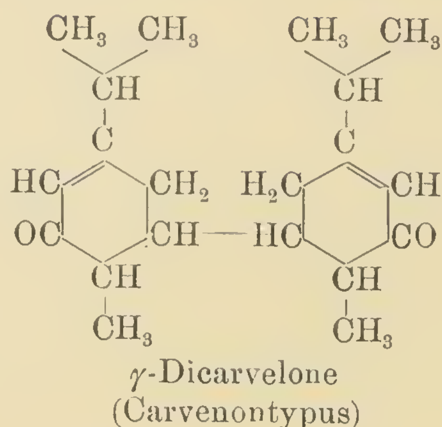
Das D- und L-β-Dicarvelon $C_{20}H_{30}O_2$ werden aus den Hydrobrom-α-dicarvelonen mit alkohol. Kali erhalten. Ist man von D-α-l-Dicarvelon ausgegangen, so erhält man ein rechtsdrehendes, ist man von L-α-d-Dicarvelon ausgegangen, so erhält man ein linksdrehendes Produkt, beide vom Smp. 207°; das i-β-Dicarvelon schmilzt bei 168°. Das D-β-d-Dicarvelon zeigt $[\alpha]_D = +79{,}18^0$, das L-β-l-Dicarvelon $[\alpha]_D = -82{,}66^0$; auch das β-Dicarvelon gibt ein Phenylhydrazon, jedoch scheidet sich dasselbe langsamer aus als das aus dem α-Dicarvenon. Durch Bromwasserstoff entsteht aus dem β-Dicarvelon wiederum das Bromhydrat des α-Dicarvelons.

Das γ-Dicarvelon erhielt W. (A. **305**, 230), als er das α- oder β-Dicarvelon in gut gekühlte konz. H_2SO_4 eintrug. Geht man von aktiven Dicarvelonen aus, so erhält man wiederum ein aktives γ-Dicarvelon vom Smp. 126°. Das D-γ-l-Dicarvelon (dargestellt aus D-α-l-Dicarvelon) zeigte $[\alpha]_D = -213{,}4^0$; das D-γ-l-Dicarvelon (dargestellt aus D-β-l-Dicarvelon) zeigte $[\alpha]_D = -201{,}8^0$; das L-γ-d-Dicarvelon hatte $[\alpha]_D = +236{,}8^0$; das raz. Dicarvelon besaß den Smp. 112°.

Bezüglich der **Konstitution** dieser Verbindungen vgl. W. (A. **305**, 232). Nach meiner Meinung könnten folgende Umlagerungen eintreten:



α-Dicarvelone (Limonentypus)   β-Dicarvelone (Carontypus)



γ-Dicarvelone
(Carvenontypus)

(vgl. jedoch weiter unten Eucarvon und seine Derivate).

Harries und Kaiser (B. **32**, 1323; vgl. auch B. **31**, 1807) erhielten bei der Reduktion des Carvons mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung nur Spuren von Dihydrocarvon, dagegen quantitativ ein Gemenge dimolekularer Produkte, die unter 21 mm Druck bei 240—250° sieden. Es schieden sich ca. 10% Dicarvelon vom Smp. 148—149° aus; das Phenylhydrazon daraus schmolz bei 271°. — Bei Verwendung von Aluminiumamalgam erhielten H. und K. die gleichen Resultate. — Durch Reduktion des Dicarvelons mit Na und Alkohol gewannen H. und K. das Dicarvelol $(C_{10}H_{16} \cdot OH)_2$, Smp. 185°, von dem ev. cis-trans-isomere Formen entstehen können. Das Dihydrobromid des Dicarvelols $C_{20}H_{36}Br_2O_2$ schmilzt bei 226°. Das Biscarven $C_{20}H_{30}$ wird durch Erhitzen des Dicarvelols vom Smp. 185° mit P_2O_5 erhalten: $Sdp._{11}$ = 169—171°, lichtgelbes Öl; das Bromeisessig eine dunkelviolette Färbung, mit Eisessig-Schwefelsäure eine tiefrote Färbung gibt. Wir können annehmen, daß das Dicarvelol aus dem Dicarvelon durch einfache Reduktion der Ketogruppen entstanden ist und daß sich durch Wegnahme von 2 Mol. Wasser aus diesem Dicarvelol das Biscarven gebildet hat, das demnach vier doppelte Bindungen in der Limonen- bzw. Terpinenanordnung enthält.

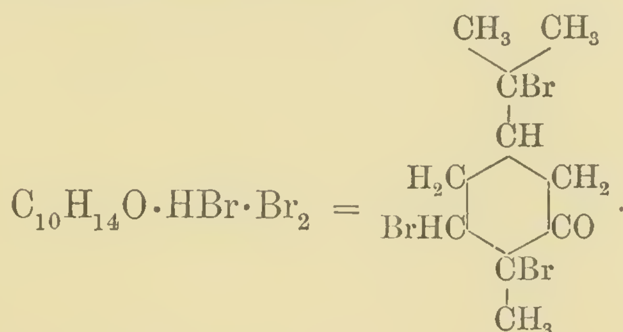
Verhalten des Carvons gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren.

Halogene und Halogenwasserstoffsäuren werden lebhaft vom Carvon absorbiert; so erhält man durch Addition von freiem Halogen an Carvon in irgend einem Lösungsmittel gut kristallisierende Derivate (über die Einwirkung von PCl_5 auf Carvon siehe Klages und Kraith, B. **32**, 2555). Legt man die doppelte Bindung in der Seitenkette z. B. durch Bromwasserstoff fest, indem man das Carvon mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelt, so kann man nunmehr durch Zusatz von Brom ebenfalls zu schön kristallisierten Derivaten kommen. Wir haben eine andere Erscheinung beim Dihydrocarvon kennen gelernt; hier ist es die doppelte Bindung in der Seitenkette, welche zwar sehr leicht Brom addiert, aber das entstehende Dibromid kristallisiert nicht; lagert man aber erst an die doppelte Bindung der Seitenkette HBr an und bromiert nunmehr, so tritt

Substitution von Wasserstoff ein, so daß man das sog. Dibromid des Dihydrocarvons (A. **279**, 389) erhält, das aber gar kein Dibromid des Dihydrocarvons ist, sondern die Bromatome in C_1 und C_8 zu stehen hat; analoges gilt von dem Tribromid des Dihydrocarvons, das die Bromatome wahrscheinlich an C_1, C_4 und C_8 trägt. —

Beim Carvon liegen die Verhältnisse nun etwas anders insofern, als bei der Addition von HBr mit Hilfe von Eisessig-Bromwasserstoffsäure zwar die doppelte Bindung der Seitenkette festgelegt wird, aber es bleibt die doppelte Bindung im Kern übrig, die Brom gegenüber noch additionsfähig ist; man erhält auf diese Weise das

Tribromid aus Carvon



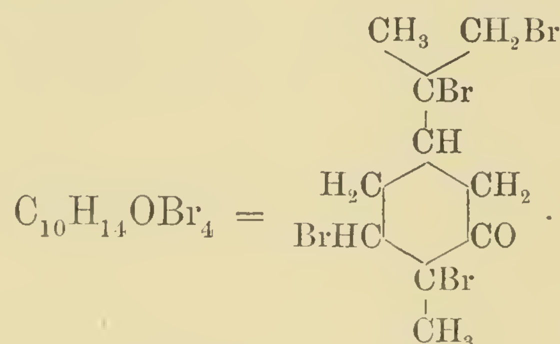
Aus aktivem Carvon (A. **286**, 119) konnte bisher eine derartige kristallisierte Bromverbindung nicht erhalten werden, dagegen eine inaktive vom Smp. 74—76°, die monoklin kristallisiert.

Über die Umwandlungsprodukte des Carvontribromids berichtet W. (A. **286**, 124); er leitet in eine äthyl- oder amylalkoholische Lösung des Tribromids trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein usw.; dabei entsteht zunächst eine sehr veränderliche Base, alsdann das ungesättigte Carvenolid $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 69—70°, das mit Brom ein Dibromid $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ vom Smp. 94—96° liefert. In einer späteren Abhandlung kommen W. und Ohligmacher (A. **305**, 245) auf das Tribromid zurück. Die Base $C_{10}H_{13}ONH_2$ entsteht aus $C_{10}H_{15}OBr_3$ unter Bromammoniumabscheidung; das Hydrochlorid $C_{10}H_{13}ONH_2 \cdot HCl$ wurde kristallisiert erhalten; die Base ist eine Ketobase, die mit Hydroxylamin eine optisch aktive Verbindung $C_{10}H_{15}O_2N$ vom Smp. 100° liefert, wonach Sauerstoff gegen Oximid ausgetauscht worden ist, gleichzeitig aber auch das Amid gegen Hydroxyl. Kocht man diese bei 100° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{15}O_2N$ mit verd. Schwefelsäure, so erhält man wiederum Carvenolid. Das Chlorhydrat der freien Base $C_{10}H_{13}ONH_2 \cdot HCl$ gibt beim Erhitzen Salzsäure ab; es entsteht dabei eine der ursprünglichen Base isomere Verbindung $C_{10}H_{15}ON$ vom Smp. 165—167°. Kocht man das salzsaure Salz der ursprünglichen Base mit Alkali, so entweicht Ammoniak und man erhält i-Carvenolid vom Smp. 71—72°; auch die aktiven Carvenolide wurden so dargestellt. Das Carvenolid aus d-Carvon ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -138{,}5°$, dasjenige aus l-Carvon rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +143{,}3°$; beide Verbindungen schmelzen bei 41—42°. Die Carvenolide sind ungesättigt und enthalten eine Äthylenbindung. Das Dibromid des i-Carvenolids schmilzt, wie oben angegeben, bei 95—96°, während die

aktiven Dibromide bei 97—99° schmelzen; das aus D-l-Carvenolid bereitete Dibromid zeigt $[\alpha]_D = -67,05°$.

Die Carvenolsäure $C_{10}H_{16}O_3$ entsteht aus den Carvenoliden, wenn man diese längere Zeit mit Alkali kocht; bei kürzerem Kochen entsteht zwar ebenfalls das Alkalisalz einer Säure, jedoch bildet sich beim Ansäuern sofort das Lakton Carvenolid zurück. Aus d-Carvon entsteht d-Carvenolsäure, Smp. 133°, $[\alpha]_D = +178,7°$, aus l-Carvon entsteht l-Carvenolsäure vom Smp. 133°, aus i-Carvon i-Carvenolsäure vom Smp. 135—136°. Die Carvenolsäure ist ungesättigt; wahrscheinlich liegt in ihr ebenfalls eine Alkoholsäure vor. Durch Verschmelzen der Carvenolsäure mit Kali entsteht unter anderem eine ungesättigte Säure, die die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$ hat, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 130—131° schmilzt, $[\alpha]_D = -2,04°$; sie liefert ein Dibromid $C_7H_{10}Br_2O_2$ vom Smp. 150°. Es ist ungewiß, ob in dieser Säure eine hexa- oder pentacyklische Verbindung vorliegt. Bei der Oxydation der Carvenolsäure mit Chromsäure bildet sich eine Säure $C_7H_{10}O_4$ vom Smp. 201 bis 202°, bei der Oxydation der Carvenolsäure mit Salpetersäure entsteht dasselbe Oxydationsprodukt; diese Säure ist einbasisch und der Terebinsäure isomer. — Über die Konstitution dieser Verbindungen vgl. die Originalarbeiten; jedoch ist zu bemerken, daß die Verhältnisse bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Carvontribromid, sowie bei der Ersetzung des Broms durch NH_2 bzw. bei der Carvenolidbildung noch nicht durchsichtig sind.

Carvontetrabromid

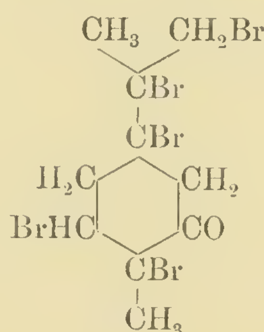


Im Gegensatz zum Dihydrocarvon, dessen normales Dibromid bisher nicht hat kristallisiert erhalten werden können, können sowohl aus dem aktiven, als auch inaktiven Carvon (W., A. **279**, 390; **286**, 120) kristallisierte Tetrabromide gewonnen werden. Das Tetrabromid aus l-Carvon besitzt genau dieselben Eigenschaften wie dasjenige aus d-Carvon, nur ist das optische Verhalten entgegengesetzt und die rhombischen Kristalle zeigen hemiedrische Flächen in entgegengesetzter Lage; die aktiven Tetrabromide haben den Smp. 120—122°, das i-Tetrabromid schmilzt bei 112—114°.

Die Carvontetrabromide lassen sich durch Zinkstaub und Eisessig in das Carvon zurückführen, ebenso verhält sich das Tribromid. Durch Oxydation des Tetrabromids wurden keine bekannten Säuren erhalten.

Die Carvonpentabromide $C_{10}H_{13}OBr_5$ entstehen nach W. (A. **286**, 121), wenn man die Mutterlaugen von der Carvontetrabromiddarstellung, welche sich nicht zur Kristallisation bringen lassen und die ein isomeres

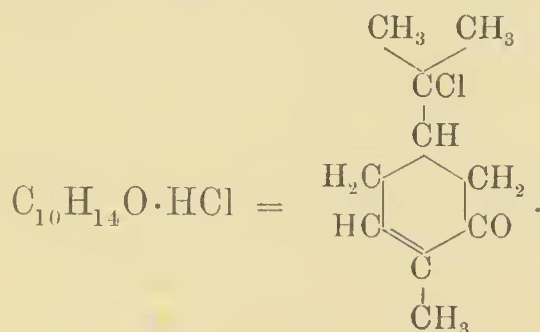
flüssiges (α'-)Tetrabromid enthalten, in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Brom behandelt usw. Das α-Pentabromid schmilzt bei 142 bis 143°. Mischt man die Lösungen gleicher Gewichtsmengen α-Pentabromids aus d- und aus l-Carvon, so erhält man ein razemisches inaktives α-Pentabromid vom Smp. 124—126°. Zu einem β-Pentabromid kommt man, wenn man von dem kristallisierten (α-)Tetrabromid ausgeht. Aus dem d-Carvontetrabromid vom Smp. 120—122° erhält man ein β-Pentabromid vom Smp. 86—87°, ebenso aus dem l-Carvontetrabromid. Das razemische Gemisch dieser d- und l-β-Pentabromide schmilzt bei 96—98°. Man kann wohl annehmen, daß in diesen Pentabromiden stereoisomere Formen des Moleküls



vorliegen.

Halogenwasserstoffsäuren lagern sich an Carvon an, und zwar ist es die doppelte Bindung in der Seitenkette, welche diese addiert, während die doppelte Bindung im Kern neben der CO-Gruppe von freien Halogenwasserstoffsäuren nur schwer angegriffen zu werden scheint.

Chlorwasserstoffcarvon

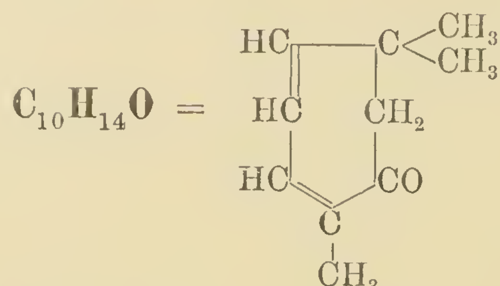


Varrentrapp (Liebigs Handwörterbuch der Chemie IV, 686) konstatierte, daß sich das Carvon mit Chlorwasserstoff zu gleichen Molekülen vereinigt. Goldschmidt und Kisser (B. **20**, 487) erhalten das Chlorwasserstoffcarvon als Öl, das mit Hydroxylamin Hydrochlorcarvoxim $C_{10}H_{15}Cl:NOH$ und mit Phenylhydrazin das Hydrazon $C_{10}H_{15}Cl:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ liefert.

Bromwasserstoffcarvon $C_{10}H_{14}O\cdot HBr$ erhalten G. und K. (B. **20**, 2071) ebenfalls als Öl, aus dem sich das Hydrobromcarvoxim $C_{10}H_{15}Br:NOH$ vom Smp. 116° (vgl. v. Baeyer, B. **27**, 816, der den Smp. 136° fand, ferner Wallach und Neumann, B. **28**, 1660, die wiederum Smp. 116° angeben) und das Phenylhydrazon $C_{10}H_{15}Br:N_2H\cdot C_6H_5$ vom Smp. 119° gewinnen lassen. Mit überschüssigem Hydroxylamin oder mit alkoholischem Kali entsteht aus dem Hydrobromcarvoxim das Isocarvoxim (vgl. Carvoxim). Methylalkoholisches Kali führt das Hydrobromcarvon in Eucarvon über. — v. Baeyer (B. **27**, 811) gewann das Hydrobromcarvon vom Smp. 32° und beobachtete für das Hydrobromcarvoxim den Smp. 136°, für das

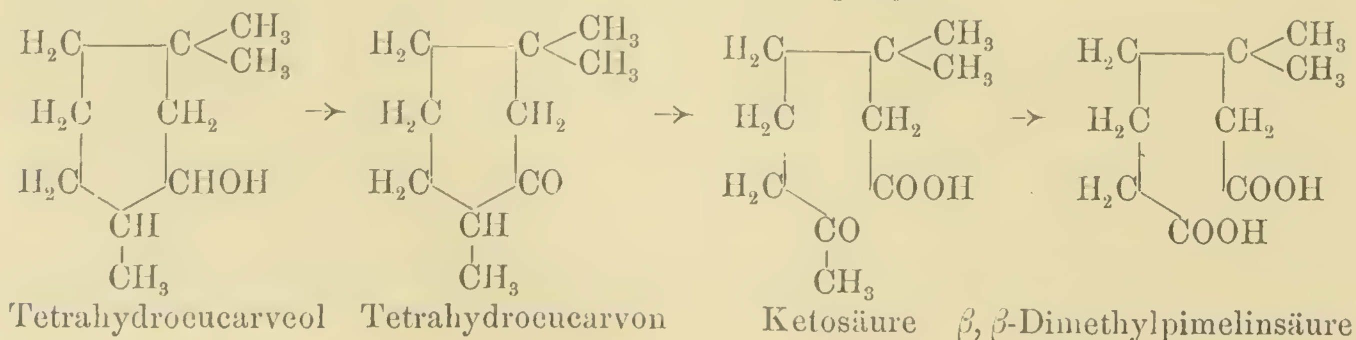
Phenylhydrazon den Smp. 123—124°. — WALLACH (A. **305**, 237) gewinnt das Bromwasserstoffcarvon, indem er 30 g Carvon mit 90 ccm konz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure versetzt, das Gemisch 1/4 Stunde sich selbst überläßt und dann auf Eis gießt usw.

Eucarvon und seine Derivate



v. BAEYER (B. **27** [1894], 812) gewinnt das Eucarvon, indem er Hydrobromcarvon unter Abkühlung mit methylalkoholischem Kali versetzt usw.: Sdp. 210—215°, Sdp.$_{25}$ = 104—105°, $d_{20/4}$ = 0,948, inaktiv, erinnert im Geruch an Pfefferminze und Menthon. Erhitzt man Eucarvon eine Stunde lang bis zum Sieden, so geht es vollständig in Carvacrol vom Sdp. 236° über. Das Eucarvon gibt in Spuren beim Kochen mit etwa 2 ccm einer konz. methylalkoholischen Lösung bei einem bestimmten Grade der Konzentration tiefblaue Färbung. Das Eucarvon verbindet sich nicht mit Bisulfit und reagiert mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin viel langsamer als Carvon. Über die Regenerierung des Eucarvons aus dem Eucarvoxim vgl. v. BAEYER (B. **27**, 813). — WALLACH und LÖHR (A. **305**, 237) stellen ebenfalls Eucarvon dar und finden: Sdp.$_{20}$ = 104—106°, d_{20} = 0,952, n_D = 1,5048, M. R. = 46,72 (ber. für Keton $C_{10}H_{14}O|^{\overline{}}$ = 43,72, Keton $C_{10}H_{14}O|^{\overline{2}}$ = 45,42, Keton $C_{10}H_{14}O|^{\overline{3}}$ = 47,13); HARRIES (A. **330**, 276): Sdp.$_{15}$ = 96—102°. Das Eucarvon absorbiert im Gegensatz zum Carvon und Carvacrol die nach dem Violett zu gelegenen Strahlen jenseits der F-Linie außerordentlich stark (noch stärker als Pulegon), während eine entsprechend dicke Schicht von Carvon und Carvacrol jene Strahlen ganz ungehindert passieren läßt. — WALLACH stellt (A. **339**, 104) das Eucarvon dar und reinigt dasselbe durch das Semicarbazon; er erhält völlig inaktives Eucarvon: Sdp.$_{12}$ = 85—87°, d_{21} = 0,949, n_D = 1,5092. — DORMAAR (R. **23**, 400) beobachtet für Eucarvon d_{20} = 0,9502. — RABE und WEILINGER (B. **36**, 237) finden für das aus Chlortetrahydrocarvonylacetessigester und Ätzkali als Nebenprodukt gewonnene Eucarvon: Sdp.$_{17}$ = 98—101°.

Durch Reduktion des Eucarvons mit Na und Alkohol erhielt W. (A. **339**, 106) das Tetrahydroeucarveol $C_{10}H_{20}O$.



Tetrahydroeucarveol Tetrahydroeucarvon Ketosäure β, β-Dimethylpimelinsäure

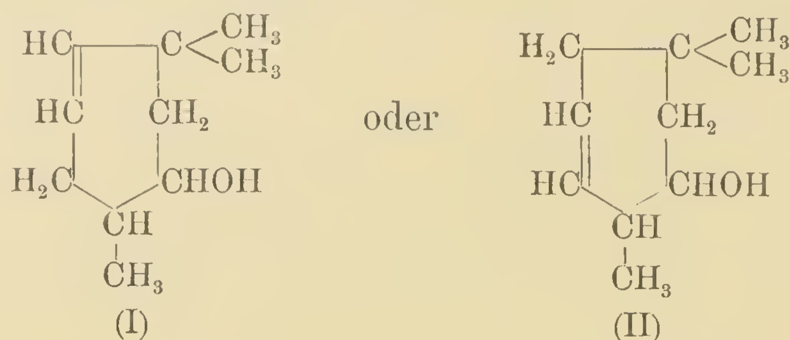
Denselben Alkohol (a. a. O., S. 112) erhält W. durch Reduktion des Tetrahydroeucarvons: Sdp. 219—220°; er gibt ein Phenylurethan vom Smp. 74—75°. Durch Oxydation geht dieser Alkohol in das inaktive Tetrahydroeucarvon über: $Sdp._{13}$ = 91—93°, Sdp. 212—216° (Atmosphärendr.), d_{22} = 0,9180, n_D = 1,4673; sein Semicarbazon existiert in zwei Formen, von denen die eine bei 191—192°, die löslichere bei 161 bis 163° schmilzt. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, deren Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ bei 170—171° schmilzt. Die aus dem Semicarbazon abgeschiedene Ketosäure zeigte $Sdp._{39}$ = 194 bis 196° und erstarrte in Kältemischung zu einem Kristallbrei, der sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigte. Die Oximsäure $C_{10}H_{18}O_2$: NOH schmilzt bei 100—101°; vgl. über die Oximsäure und das Semicarbazon v. Baeyer (B. **31** [1898], 2073). Durch Oxydation der Ketosäure mit alkalischer Bromlösung erhielt W. (a. a. O., S. 110) β,β-Dimethylpimelinsäure $C_9H_{16}O_4$, Smp. 102—103°. Durch Destillation des Kalksalzes dieser Säure erhielt W. das 1,1-Dimethylcyklohexanon-(3) vom Sdp. 173—175°, dessen Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3$ bei 195° schmilzt.

Wie erwähnt, hatte v. Baeyer (B. **31**, 2071) das Tetrahydroeucarvon bereits auf einem Umwege aus der Jodwasserstoffverbindung des Dihydroeucarvoxims gewonnen. Letzteres wurde in Eisessig gelöst und mit Eisessig-Jodwasserstoff behandelt usw.; das bei 161—162° schmelzende Hydrojodid wurde mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub bei einer Temperatur von 0° reduziert, alsdann das Produkt mit Natriumdichromat in Eisessiglösung oxydiert; das Tetrahydroeucarvon siedete unter 20 mm Druck bei 108—115°; sein Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$ schmilzt bei 191°; von Amylnitrit und Salzsäure wird das Tetrahydroeucarvon nicht angegriffen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde aus dem Tetrahydroeucarvon eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ erhalten, deren Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3$ bei 191°, und deren Oximsäure bei 101—102° schmolz. Aus der Ketosäure wurde mit alkalischer Bromlösung eine Säure vom Smp. 101—102,5° erhalten. Außer der Ketosäure erhielt v. B. bei der Oxydation mit $KMnO_4$ noch eine gem-Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4$ vom Smp. 87—88°, ferner Dimethylglutarsäure, gem-Dimethylbernsteinsäure vom Smp. 139—140° und Dimethylmalonsäure vom Smp. 191°. Die gem-Dimethyl-n-Pimelinsäure, die Wallach, wie oben erwähnt, später erhielt, wurde von v. B. noch nicht gewonnen.

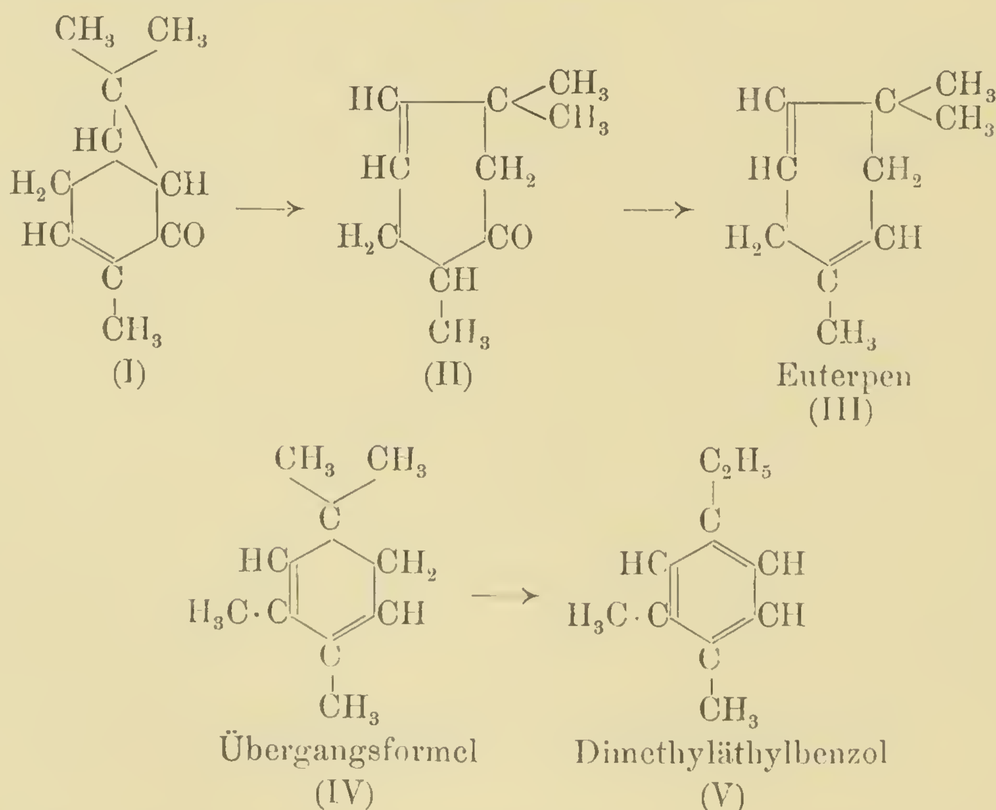
Dieucarvelon. Wallach und Löhr (A. **305**, 234) reduzieren das Eucarvon mit Natronlauge und Zinkstaub, wobei ein festes Produkt erhalten wird; dieses stellt ein Gemisch dar, welches zu trennen ist in Körper vom Smp. 1. 172°, 2. 142°, 3. 128°, 4. 110—112°, von denen die am höchsten schmelzenden in reichlicher Menge entstehen. Hauptsächlich durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man einen Körper $C_{20}H_{30}O_2$ vom Smp. 172°, der auch ein Phenylhydrazon liefert, aber kein festes Bromwasserstoffadditionsprodukt, wodurch sich dieses Dieucarvelon vom i-β-Dicarvelon unterscheidet (vgl. dieses). Die Verbindung vom Smp. 128° ist dem Dieucarvelon isomer, wohingegen die Verbindung vom Smp. 142°

weniger Kohlenstoff enthält; die Verbindung vom Smp. 110—112° könnte ev. mit dem bei 112° schmelzenden i-γ-Dicarvelon identisch sein.

Dihydroeucarveol $C_{10}H_{18}O$ (I und II).



v. BAEYER (B. **27**, 815, 1922) erhält bei der Reduktion des Eucarvons mit Natrium und Alkohol eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$, Sdp. 217—219° (Atmosphärendr.), $Sdp._{21}$ = 109—110°, das er Dihydroeucarveol nennt und das ungesättigt ist. Durch Oxydation mit Chromsäure erhält er daraus das Keton Dihydroeucarvon, $Sdp._{14}$ = 86—88°; dieses liefert ein öliges Oxim, welches ein Jodhydrat $C_{10}H_{16}$:NOH·HJ vom Smp. 161° gibt. Das Semicarbazon des Dihydroeucarvons schmilzt bei 189—191°. Die Bisnitrosoverbindung des Dihydroeucarvons enthält kein Chlor und schmilzt bei 119—120°; später gibt v. B. (B. **28**, 646) an, daß der Schmelzpunkt des Bisnitrosodihydroeucarvons bei 121—124° liegt. — v. B. (B. **31**, 2068) kommt auf die Gruppe des Dihydroeucarvons zurück und stellt folgende Formel für das Eucarvon (I) auf:

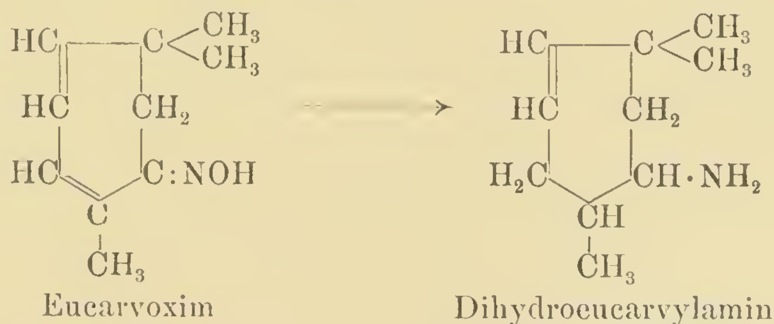


und nimmt an, daß es durch Ringsprengung bei der Reduktion in Dihydroeucarvon (II) übergeht; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält er gem-Dimethylbernsteinsäure. — Das Euterpen (III) (B. **31**, 2075) erhält v. B., indem er zunächst das Dihydroeucarvylchlorid darstellt, das wechselnde Eig. zeigt, hauptsächlich aber den $Sdp._{29}$ = 100—110°

aufweist; dieses Chlorid wurde mit Chinolin am Rückflußkühler gekocht, wobei das Euterpen vom Sdp. 161—165° resultierte. Durch Oxydation lieferte das Euterpen gem-Dimethylbernsteinsäure. Über die ev. Bildung des Euterpens aus dem Dihydroeucarvylaminhydrochlorid vgl. W. (A. **305**, 241). Durch Dehydrierung des Euterpens erhält v. B. 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol(V), woraus man erkennt, daß die von v. B. angewandte Methode durchaus ungeeignet ist zur Entscheidung von Konstitutionsfragen, da das Euterpen ein gem-Dimethylabkömmling ist; v. B. sagt selbst: „So beweist dies, daß man auch bei dieser Methode aus der Entstehung eines Benzolderivates nicht ohne weiteres auf das Vorhandensein eines Hydrobenzolringes in der Muttersubstanz schließen darf." Nach v. B. kommen dem Euterpen usw. obige Formeln zu. —

Klages und Kraith (B. **32**, 2561) finden für Dihydroeucarvon: $Sdp._{16} = 86—87°$, Sdp. 202—203° (kor.), $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}46978$, M. R. 45,696 (ber. für ein Keton $C_{10}H_{16}O|^{=}$ = 45,82). Durch Einwirkung von PCl_5 auf Dihydroeucarvon erhalten K. und K. ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, in dem wahrscheinlich noch der Cykloheptanring vorhanden ist, da es mittels Br und Chinolin nicht in Chlorcymol übergeführt werden konnte; dieses Chlorid zeigte $Sdp._{18} = 92—93°$, $d_{18} = 1{,}02$, $n_D = 1{,}51250$, M. R. = 50,21 (ber. für $C_{10}H_{15}Cl|^{=}$ = 50,187). Mit Brom behandelt usw. wurde ein Chlorid $C_{10}H_{13}Cl$ gewonnen, das zwar in der Kälte sich Br gegenüber indifferent verhielt, aber doch kein 2-Chlorcymol war, da es in der Kälte durch $KMnO_4$ oxydiert wird. — Für das Dihydroeucarveol finden K. und K.: $Sdp._{16} = 114°$, Sdp. 216° (kor.), $d_{20} = 0{,}929$, $n_D = 1{,}47586$, M. R. = 46,89 (ber. für einen Alkohol $C_{10}H_{18}O|^{=}$ = 47,15); das Dihydroeucarveolacetat $C_{12}H_{20}O_2$ siedet bei 223—224° (kor.), hat $d_{20} = 0{,}951$, $n_D = 1{,}46315$ und wird durch siedendes Chinolin nicht verändert. Das Dihydroeucarveolchlorid zeigt: $Sdp._{20} = 85°$, $d_{18} = 0{,}935$, $n_D = 1{,}46179$; es liefert durch Salzsäureabspaltung Euterpen.

Das Eucarvoxim $C_{10}H_{15}:NOH$ wird von v. B. (B. **27**, 813) dar-



Eucarvoxim Dihydroeucarvylamin

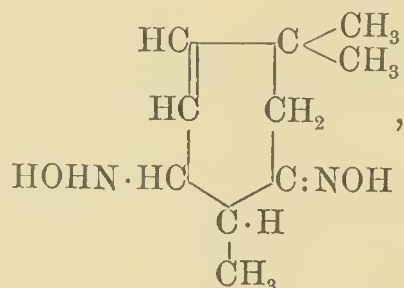
gestellt: Smp. 106°; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ist Eucarvoxim verhältnismäßig beständig; wird jedoch eine Substanz hinzugesetzt, welche leicht Hydroxylamin bindet, so tritt alsbald Geruch nach Eucarvon auf, während Carvoxim sofort Carvon und Isocarvoxim sofort Carvacrol liefern (vgl. daselbst weitere Unterschiede zwischen den drei Oximen). — Wallach (A. **305**, 239; vgl. auch C. **1898**, I, 573) stellt das Eucarvoxim im Gegensatz zu v. B. in sehr schnellem Reaktionsverlauf dar. — Das Dihydroeucarvylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ erhält v. B. (B. **27**, 3487) durch Reduktion

des Oxims mittels Natrium und Alkohol; das Benzoyldihydroeucarvylamin schmilzt bei 155—156°. W. (C. **1898**, I, 573; A. **305**, 223) gibt vom Dihydroeucarvylamin an: $Sdp._{40} = 116—117°$, der daraus dargestellte Phenylharnstoff $CO<^{NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot C_{10}H_{17}}$ schmilzt bei 142°, der Phenylsulfoharnstoff $CS<^{NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot C_{10}H_{17}}$ schmilzt bei 144—145° existiert in verschiedenen Modifikationen.

Das Phenylhydrazon des Eucarvons konnte v. B. (B. **27**, 813) im kristallisierten Zustande nicht erhalten.

Das Benzylideneucarvon $C_{17}H_{18}O$ stellt W. (A. **305**, 242) dar: schwach gelb gefärbte Prismen vom Smp. 112—113°; neben dieser entsteht eine bei 193—194° schmelzende Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$, die nach der Gleichung: $C_{10}H_{14}O + 2\,C_7H_6O = H_2O + C_{24}H_{24}O_2$ entstanden ist. Über die Konstitution der letzteren Verbindung vgl. Originalarbeit, wo W. die Möglichkeit in Betracht zieht, daß ein Hydropyronderivat (vgl. VORLÄNDER, B. **30**, 2262) vorliegen könnte. Anderseits kann man jedoch auch annehmen, daß diese Verbindung entstanden sein könnte dadurch, daß ein zweites Molekül Benzaldehyd mit der $\underset{CH_3}{CH}$-Gruppe reagiert hat unter Bildung einer pinakonartigen Verbindung (vgl. Tetrahydrocarvon).

Über das Eucarvon-oxamino-oxim $C_{10}H_{15}<^{NOH}_{NHOH}$ vgl. HARRIES (A. **330**, 275)



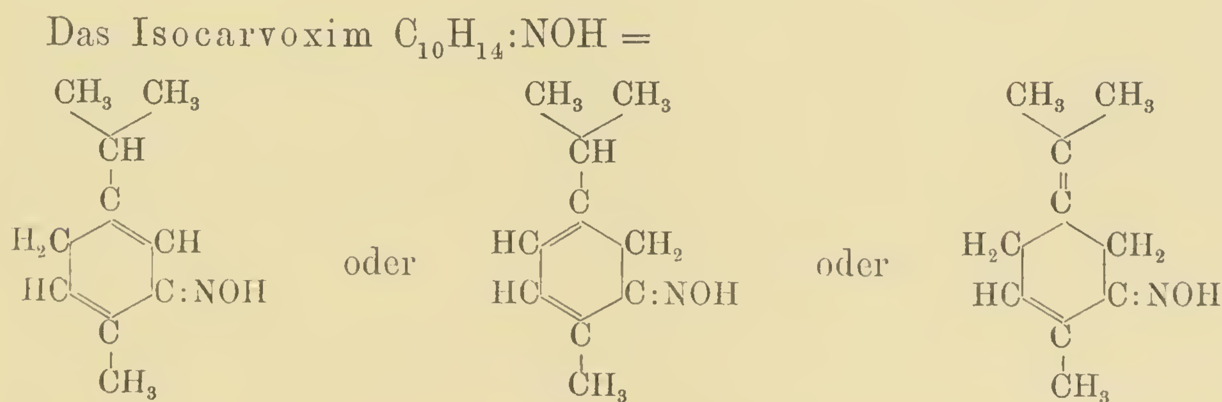
Smp. 141—142°; es gibt ein neutrales Oxalat $(C_{11}H_{19}O_4N_2)_2$ vom Smp. 198°, reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lösung und gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in wäßriger Lösung keine Blaufärbung. Die Diphenylcyanatverbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2 : (CONHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 157°. Durch Reduktion des Eucarvon-oxamino-oxims entsteht ein ungesättigtes Diamin; bei der trocknen Destillation seines Phosphates bildet sich p-Cymol (vgl. STÄHLER, Diss. Berlin **1902**).

Zur **Konstitution des Eucarvons** ist zu bemerken, daß v. BAEYER (B. **27**, 814) für dieses Keton zuerst einen doppelt ungesättigten Sechsring annahm. Später (B. **31**, 2068) gibt v. B. dem Eucarvon eine analoge Konstitution wie dem Caron, nur mit der doppelten Bindung 1, dagegen zieht er für das Dihydroeucarvon die Formel vor, welche oben Formel I des Dihydroeucarveols entspricht. Gegen die Formel des Eucarvons wurden alsbald Bedenken geltend gemacht, und zwar war es besonders die Molekularrefraktion, die, wie erwähnt, ein bedeutendes Plus für ein bicyklisches, einfach ungesättigtes Keton $C_{10}H_{14}O$ ergab (A. **305**, 238).

Anderseits sollte gemäß der Bildung der normalen Benzylidenverbindung im Eucarvon neben der CO- eine CH_2-Gruppe stehen; auch die Oxydation zur Dimethylbernsteinsäure und nicht zur Caronsäure machte die bicyklische Dreiringformel wenig wahrscheinlich. Allerdings sprach die Destillation des Diaminphosphats wenig zu Gunsten eines Siebenringes, da man gerade diese Reaktion für Konstitutionsbestimmungen herangezogen hatte, das Auftreten einer derartig tiefgehenden Umlagerung aber die Aminphosphatmethode für Konstitutionsbestimmungen nunmehr absolut unbrauchbar macht.

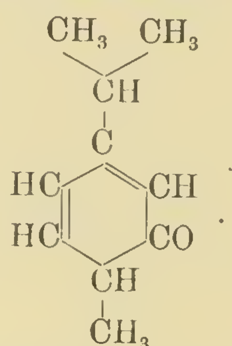
Vor allen Dingen ist es die Molekularrefraktion, welche es höchstwahrscheinlich erscheinen läßt, daß im Eucarvon kein bicyklisches Molekül vorliegt, sondern ein monocyklisches, doppelt ungesättigtes Keton, wenn man in Betracht zieht, daß neben der Ketogruppe eine doppelte Bindung steht, außerdem aber ein konjugiertes System von zwei doppelten Bindungen vorhanden sein kann. Aus diesem Grunde ist eine Siebenringformel (A. **339**, 97) entschieden der bicyklischen Dreiringformel v. Baeyers vorzuziehen. Für das Dihydroeucarvon zieht W. (A. **339**, 102) oben angegebene zwei Formeln in Betracht, von denen Formel I bereits von v. B. aufgestellt wurde; auch ich sehe diese Formel als die richtige an und nicht Formel II, da ein derartig ungesättigtes Keton bei der Reduktion kein Dihydroeucarveol liefert, während ein β,γ-ungesättigtes Diketon von der Formel II durch Reduktion in Tetrahydroeucarveol übergehen kann, da der Einfluß einer Ketogruppe auf eine β,γ-Doppelbindung größer sein muß in bezug auf die Verschiebung in die β-Stellung, worauf alsdann Reduktion eintreten muß.

Das Isocarvoxim $C_{10}H_{14}:NOH$ =



entsteht, wie oben erwähnt wurde, nach Goldschmidt und Kisser (B. **20**, 2073) durch Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin usw. auf Hydrobromcarvon; es schmilzt bei 142—143° und löst sich in Säuren und Alkalien. Auch aus Hydrobromcarvoxim wurde mit überschüssigem freiem Hydroxylamin das Isoxim erhalten, ebenso durch alkoholisches Kali. HCl und HBr vermögen sich nicht an Isocarvoxim anzulagern (vgl. v. Baeyer, B. **29**, 12 und Wallach, A. **346**, 277); das Benzoylisocarvoxim $C_{10}H_{14}:NOC_7H_5O$ schmilzt bei 112°. Auch versuchten G. und K. das Isocarvol aus dem Hydrobromcarvon darzustellen, sie erhielten jedoch stets Carvon bzw. Carvacrol. Mit alkoholischem Kali ent-

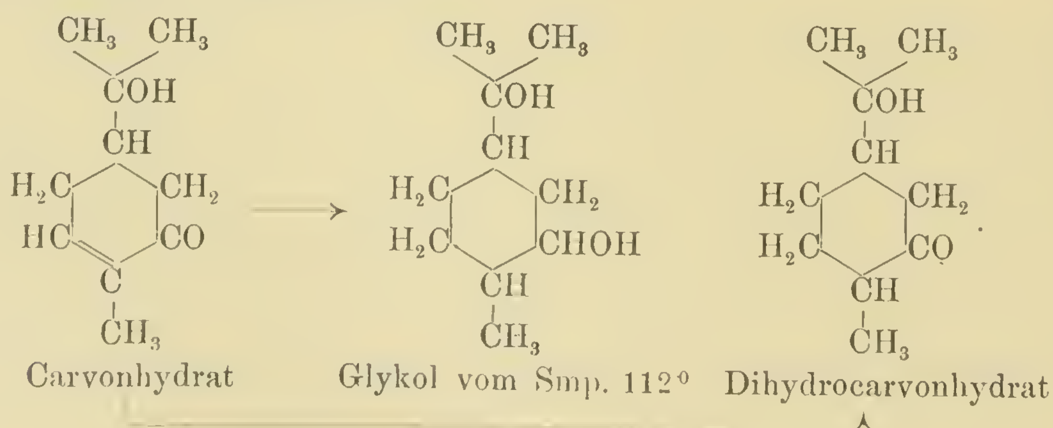
steht nach ihrer Angabe nur Carvon bzw. Carvacrol, während wir heute wissen, daß sich hierbei hauptsächlich Eucarvon bildet. Schließlich versuchten G. und K. durch Zersetzung des Isocarvoxims zum Isocarvon zu kommen, jedoch erhielten sie auch hierbei nur Carvacrol vom Sdp. 232°. Außerdem entstand bei der Zersetzung des Isocarvoxims mit Schwefelsäure ein basischer, weißer, dem Isoxim isomerer Körper $C_{10}H_{15}ON$; es ist nach G. und K. nicht ausgeschlossen, daß wir es mit der Beckmannschen Umlagerung und daher mit einem Ketoïmin zu tun haben. G. und K. schlagen alsdann für das Isoxim eine Formel mit $\Delta^{3,6}$ oder $\Delta^{1,5}$ vor (vgl. B. **20**, 2077). — Goldschmidt (B. **26**, 2084) kommt auf das Isocarvoxim zurück, zeigt, daß es inaktiv ist und bei der Spaltung mit Schwefelsäure außer Hydroxylamin und Carvacrol das erwähnte basische Isomere vom Smp. 94° liefert, das von ihm Carvolin genannt wird. Durch Reduktion des Isocarvoxims mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Carvacrylamin und Carvolin. Wird Isocarvoxim mit Natrium und Alkohol reduziert, so entsteht neben Carvacrylamin und Carvolin noch eine hydrierte Base. Über Bromderivate des Isocarvoxims siehe Wallach (A. **346**, 277). — v. Baeyer (B. **27**, 814) gibt dem Isocarvon folgende Formel:



Bei einer derartigen Zusammensetzung würde aber die optische Aktivität des Carvons nicht verschwinden. — Wallach und Neumann (B. **28**, 1660) konstatieren, daß sich aus dem Isocarvoxim auch Carvacrylamin bildet, wenn man es mit Kali auf 240° erhitzt. Über eine während des Drucks erschienene Arbeit Wallachs „Über Isocarvoxim und über die Konstitution des Carvolins, nebst Bemerkungen über den Isomerisationsverlauf bei Oximen" vgl. A. **346** [1906], 266.

Verhalten der wasseranlagernden und -abspaltenden Mittel zu Carvon.

Carvonhydrat $C_{10}H_{14}O \cdot H_2O$ =



Rupe und Schlochoff (B. **38** [1905], 1719) schütteln Carvon mit 40%iger Schwefelsäure, wobei ein Oxydihydrocarvon $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 41—42°, und Sdp.$_{14}$ = 157—158° $[\alpha]_D = + 43,06°$ resultiert; das Oxim $C_{10}H_{16}O$: NOH schmilzt bei 114—114,5°, das Semicarbazon $C_{10}H_{16}O{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$ bei 176°. Durch Reduktion entsteht aus dem Oxydihydrocarvon das p-Menthandiol(2, 8), das identisch ist mit dem von v. B. und Henrich (B. **28**, 1589) aus Hydrobrom-dihydrocarveol gewonnenen Dihydrocarveolglykol; Smp. 112—113°. Knoevenagel und Samel (B. **39**, 677) berichten ebenfalls über ein Hydrat des Carvons, das sie herstellen, indem sie 100 g Carvon in 250 g einer ca. 36,5%igen Natriumbisulfitlösung durch Sieden unter Rückfluß in Lösung bringen und nach der Auflösung noch eine Zeit im Sieden erhalten, um die Bildung des carvonhydrosulfonsauren Natriums zu vollenden; zu der erkalteten Lösung werden alsdann ca. 160 g 50%ige Schwefelsäure hinzugesetzt. Nach etwa achttägigem Stehenlassen gießt man in ca. 25—30%ige Natronlauge ein usw. Man erhält so ca. 80% Carvonhydrat: Smp. 42—43°, Sdp.$_{16}$ = 160°, $[\alpha]_D = + 43°$. Erhitzt man das Carvonhydrat unter Rückfluß im Vakuum, so erhält man Carvacrol und Carvon. Das Phenylhydrazon des Carvonhydrats $C_{16}H_{22}ON_2$ schmilzt bei 134—135°, das linksdrehende Oxim $C_{10}H_{16}O$: NOH bei 112,5—114°, (vgl. W., A. **291**, 347), das Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3$ bei 177—179° (vgl. A. **291**, 256). Durch Reduktion des Carvonhydrats mit Na und Alkohol gelangt man zum Dihydrocarveolhydrat $C_{10}H_{20}O_2$ vom Smp. 112°, $[\alpha]_D = + 19,2°$. Bei der Reduktion des Carvonhydrates mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht das Dihydrocarvonhydrat $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp.$_9$ = 138—139°; außerdem könnte bei dieser Reduktion Dicarvelonhydrat auftreten. Das Dihydrocarvonhydrat bildet ein wasserhelles, sehr dickflüssiges Öl: $d_{19/4} = 1,006$, $n_D = 1,476$, $[\alpha]_D = - 18,5°$; sein Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_2N_3$ schmilzt bei 150,5—151° (vgl. v. Baeyer u. Henrich, B. **28**, 1590, die den Smp. 139° beobachteten). Durch wasserabspaltende Mittel geht das Carvonhydrat in Carvacrol und wenig Carvon über; aus dem Dihydrocarvonhydrat wurde durch Wasserabspaltung ein stark nach Pfefferminz riechendes Öl erhalten.

Hieraus läßt sich folgern, daß die Wasseranlagerung beim Carvon in der Seitenkette vor sich geht, daß hingegen die doppelte Bindung im Kern weniger dazu neigt, Wasser aufzunehmen, Verhältnisse, wie wir sie analog auch bereits beim Limonen bzw. Pinen kennen gelernt haben; hinzukommt, daß im Carvon neben der doppelten Bindung noch eine Ketogruppe steht.

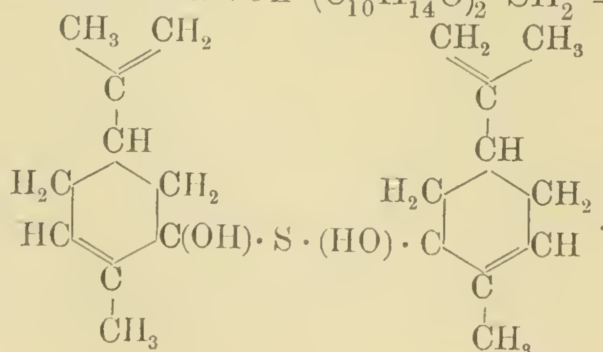
Bei der **Umlagerung des Carvons in Carvacrol** dürfte ebenfalls intermediäre Wasseranlagerung stattfinden, indem zunächst Wasser an die doppelte Bindung der Seitenkette angelagert, alsdann nach der doppelten Bindung im Kern hin abgespalten wird, wodurch das Isocarvon entsteht; ein Keton aber mit zwei doppelten Bindungen im Kern lagert sich leicht in die tautomere Enolform, in das zugehörige Phenol, um. Die Umlagerung des Carvons in Carvacrol haben wir verschiedentlich erwähnt. Schweizer (J. pr. **24** [1841], 262) führte die Umlagerung mittels KOH bzw. P_2O_5 aus; er gab der entstehenden Verbindung den Namen Carvacrol, fand

den Sdp. 232° und daß sich das Carvacrol in Laugen löste, dagegen erkannte er die Zusammensetzung nicht. — CLAUS ließ 1842 (J. pr. **25** [1842], 264) Jod auf Kampfer einwirken und erhielt dabei das Kampferkreosot. SCHWEIZER (J. pr. **26** [1842], 118) sprach sein Carvacrol und das Kampferkreosot von CLAUS für identisch an. — VÖLCKEL (A. **85** [1853], 246) erhielt auch Carvacrol aus dem Carvon durch Einwirkung von Jod. — GERHARDT (Grdt., **III**, 615) äußerte alsdann die Vermutung, daß Carvon und Carvacrol isomer seien: „Je croix que ce n'est qu'une modification isomère du carvol"; hiermit war zuerst ausgesprochen, daß dem Carvacrol die Formel $C_{10}H_{14}O$ zukommt. Über die weitere Aufklärung der Konstitution des Carvacrols vgl. dieses B. IV. — KLAGES (B. **32**, 1517) findet, daß das Carvon durch achtstündiges Kochen mit Ameisensäure in Carvacrol umgelagert wird. Über die Umlagerung des Carvons durch das Carvonoxim über das Isocarvonoxim in Carvacrol vgl. das Isocarvon, ebenso über die Umlagerung des Carvons über das Eucarvon und dessen Derivate in Carvacrol vgl. Eucarvon. Wir sehen also, daß zum Carvacrol vom Carvon aus hauptsächlich zwei Wege führen, indem man entweder, wie es scheint, ohne die intermediäre Dreiringbildung, die zu dem einen Siebenring enthaltenden Eucarvon führt, direkt zunächst zu einem im Ring doppelt ungesättigten Keton $C_{10}H_{14}O$ kommt, das sofort in die Enolform Carvacrol umgelagert wird, oder aber, es wird zunächst der Siebenring des Eucarvons gebildet und dieser wird wieder zurück in den Sechsring des Carvacrols umgewandelt. Über die Umwandlung von Carvon in Carvacrol durch $POCl_3$ siehe KREYSLER (B. **18**, 1700); ferner über die Umwandlung des Carvons in Carvacrol durch Zinkchlorids REYCHLER (D. R. P. 64426; FRDL. **III**, 885). — Analoges gilt von der Überführung des Carvoxims, Eucarvoxims und Isocarvoxims in Carvacrylamin. — DORMAAR (C. **1905**, I, 678) bestimmt die Geschwindigkeit der Umwandlung des Carvons in Carvacrol durch Erhitzen oder durch P_2O_5 in Eisessiglösung; D. findet, daß monomolekulare Verbindungen vorliegen und daß sich Carvon bei 205° zweimal schneller in Carvacrol umwandelt als bei 117° unter dem Einfluß von P_2O_5 und Eisessig.

Durch Wasserabspaltung müßten wir vom Carvon aus zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ kommen, was bisher jedoch nicht gelungen ist; auf indirektem Wege kann man aber dennoch zu diesem Kohlenwasserstoff gelangen.

Durch Erhitzen von Carvon mit P_2S_3 bildet sich Cymol und mit P_2S_5 Thiocarvacrol $C_{10}H_{13}SH$ (KEKULÉ und FLEISCHER, B. **6**, 1088).

Schwefelwasserstoffcarvon $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot SH_2$ =



Die Schwefelwasserstoffverbindung des Carvons wurde zuerst von VARRENTRAPP (Handwörterbuch von LIEBIG, FITTIG und WÖHLER, **1849**, IV, 686) dargestellt, indem er Schwefelwasserstoff in die mit Alkohol und wenig Ammoniak versetzte, hochsiedende Fraktion des Kümmelöls einleitete. FLÜCKIGER (B. **9**, 470) modifiziert diese Methode etwas, indem er das zu prüfende Öl mit $^1/_4$ Vol. Weingeist verdünnt, mit H_2S sättigt und ihr alsdann mit Ammoniak gesättigten absoluten Alkohol zusetzt. FLÜCKIGER ermittelt auch die richtige Bruttoformel der Doppelverbindung $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$. BEYER (Ar. **221** [1883], 285) beobachtete den Smp. 187° und fand $[\alpha]_D = + 5{,}53^0$ bzw. $-5{,}15^0$. — PATERNÒ (Gaz. **19**, 195; C. **1889**, II, 22) bestätigt die Formel $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$. — CLAUSS und FAHRION (J. pr. II, **39** [1889], 365) bestimmen alsdann den Smp. der aktiven Schwefelwasserstoffverbindung zu 210—211°, den SCH. u. Co. (SCH. **1898**, I, 29) auch für die Schwefelwasserstoffverbindung aus dem l-Carvon ($\alpha_D = -36^0 0'$, Chlorof.; spez. Gew. der Lösung 1,475, Prozentgehalt 5,057) beobachten. Schon früher (Ar. **230**, 284) hatte KRASNICK den Smp. der H_2S-Verbindung zu 214° gefunden. — v. BAEYER (B. **28** [1895], 640) modifizierte die VARRENTRAPP-FLÜCKIGERsche Methode der Darstellung der Schwefelwasserstoff-Doppelverbindung, indem er das Öl mit $^1/_2$ Vol. Weingeist anstatt mit $^1/_4$ verdünnte; die Schwefelwasserstoffverbindung wurde mit einer weingeistigen Natronlauge zersetzt im Verhältnis von $C_{20}H_{30}O_2S$: NaOH. — WALLACH (A. **305**, 224) versetzt 50 ccm Carvonfraktion mit 20 ccm Alkohol und sättigt die mit Eis abgekühlte Mischung vollständig mit H_2S; zu der Lösung wird so viel bei 0° mit Ammoniakgas gesättigter Alkohol gesetzt, daß die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht, alsdann wird abermals ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom hindurchgeleitet, wobei die Flüssigkeit alsbald zu einem Kristallbrei erstarrt. W. beobachtet für die Doppelverbindung den Smp. 190°; zu ihrer Zersetzung verwendet er wäßriges Alkali (vgl. Originalarbeit). — HARRIES (B. **34**, 1928) bestimmt den Smp. der aktiven Schwefelwasserstoffdoppelverbindung zu 224—225°.

Aus diesen Angaben sehen wir, daß der Schmelzpunkt des Schwefelwasserstoffcarvons außerordentlich verschieden gefunden wurde je nach der Art des Umkristallisierens usw. Nach der letzten Beobachtung von HARRIES dürfte der Smp. der akt. Mod. bei 224—225° liegen; derjenige der i-Mod. ist überhaupt noch nicht in einwandfreier Weise bestimmt worden.

Verhalten des Carvons gegen Natriumbisulfit.

Das Natriumsalz der Carvondihydrosulfonsäure $C_{10}H_{16}O_7Na_2S_2$ erhielt LABBÉ (Bl. III, **23**, 280; C. **1900**, I, 1155), als er Carvon $^3/_4$ Stunden lang mit einer Natriumbisulfitlösung, welche bis zur Neutralisation der freien SO_2 mit Na_2CO_3 versetzt war, kochte. L. gründet auf dieses Verhalten des Carvons eine Methode zur quantitativen Bestimmung des letzteren (vgl. Originalarbeit).

KNOEVENAGEL (B. **37**, 4041) addiert schweflige Säure an Carvon, indem er 100 ccm Carvon mit ca. 8%iger wäßriger schwefliger Säure

auf der Schüttelmaschine durchschüttelt usw.; es wurde das Natriumsalz $C_{10}H_{15}O_4SNa$ analysiert, ebenso das Baryumsalz $C_{20}H_{30}O_8S_2Ba$ der Carvonhydrosulfonsäure. — K. läßt unentschieden, ob die schweflige Säure sich an die doppelte Bindung neben der CO-Gruppe anlagert oder an die doppelte Bindung in der Seitenkette. Bei dem dihydrosulfonsauren Natriumsalz LABBÉS müssen wir wohl annehmen, daß an beide doppelte Bindungen schweflige Säure angelagert worden ist. Über die Benutzung der Carvonhydrosulfonsäure zur Darstellung des Carvonhydrats vgl. K. (B. **39**, 677).

Über die Umwandlung des Carvons in Cymol durch Behandlung des ersteren mit Zink, wobei also eine Reduktion statthaben müßte, vgl. ARNDT (B. **1**, 204); gleichzeitig soll dabei $C_{10}H_{16}$ entstehen.

Über die Beziehungen des Carvons zu den Terpenen und Terpenabkömmlingen ist folgendes zu erwähnen. Die Bildung des Carvons aus den Terpenen Pinen, Limonen, und zwar aus deren Bisnitrosochloriden, wurde oben bereits erwähnt; dagegen gelangt man vom Phellandren aus nicht direkt zum Carvon, sondern zu hydrierten Abkömmlingen dieses Ketons. Der Weg vom Carvon zum Limonen geht am besten über das Dihydrocarveol bzw. über das Dihydrocarvylamin. Man kann direkt aus dem Dihydrocarveol Wasser abspalten, wobei neben Limonen hauptsächlich Terpinen entsteht, oder aber man geht nach TSCHUGAEFF vom Dihydrocarvylxanthogensäureester aus und erhält hierbei Limonen und Isolimonen. Zum Phellandren kommt man, wenn man aus Hydrobromcarvon Carvotanaceton herstellt und letzteres nach HARRIES in Phellandren überführt. Daß man vom Terpineol aus sowohl zum Carvon, als auch umgekehrt vom Carvon aus zum Terpineol gelangen kann, wurde ebenfalls bereits erwähnt. Da man vom Terpineol aus zum Carvon gelangen kann, ist es auch möglich, letztere Verbindung aus den aliphatischen Alkoholen oder Aldehyden (Geraniol, Citronellol, Citral usw.) zu erhalten. Interessant ist ferner die Beobachtung CLAISENS (B. **31** [1898], 1012), daß Carvon bei der Behandlung mit Alkohol und salzsaurem Formimidoäther in d-Limonen übergeht.

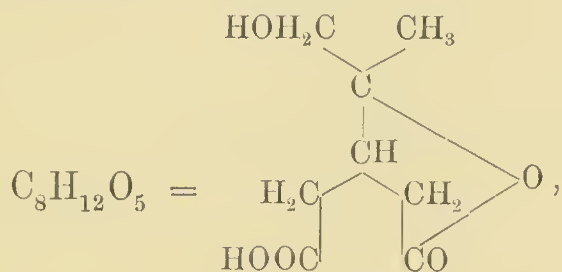
Oxydation des Carvons. Obgleich man das Carvon seit VARRENTRAPP im Jahre 1849 durch die Schwefelwasserstoffverbindung in reinem Zustande abzuscheiden verstand und obwohl man alsbald das Carvon der Oxydation unterwarf, kam man doch erst sehr spät zu kristallisierten Oxydationsprodukten; vor allen Dingen erhielt man keine Säuren, wie aus dem Pinen die Terephtal- und p-Toluylsäure, die in naher Beziehung zum Benzol stehen. Diese Erscheinung hat darin ihren Grund, daß bei der Oxydation die ungesättigte Isopropenylgruppe sofort angegriffen wird, ebenso setzt die Oxydation im Kern an der doppelten Bindung und Ketogruppe ein, wodurch alsbald der Ring zerstört wird. Salpetersäure und Chromsäure dürften fernerhin Invertierung zu Carvacrol bewirken, dessen Oxydation ebenfalls zu keinen charakteristischen Benzoesäuren führt.

Erst die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte bessere Resultate. WALLACH (A. **275**, 155) beschäftigte sich mit der Oxydation des Carvons auf diese Art; er erhielt dabei einen neutralen, in Wasser leicht löslichen,

bei 129° schmelzenden, im Vakuum unzersetzt destillierenden Körper $C_{10}H_{12}O_5$, außerdem zwei Säuren, von denen die eine gegen 185°, die andere um 100° schmolz und die sich durch verschiedene Löslichkeit ihrer Alkalisalze unterschieden. Diese Oxydationsprodukte lieferten mit alkalischer Jod-Bromlösung Jodoform oder Tetrabromkohlenstoff.

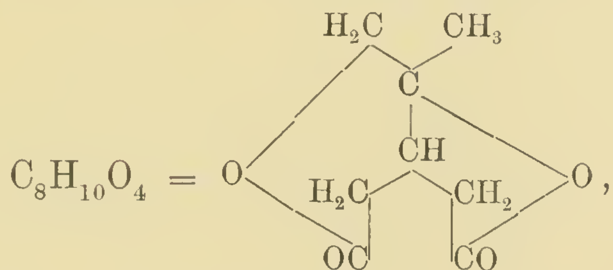
Best (B. 27, 1218) beschäftigte sich ebenfalls mit der Oxydation des Carvons mittels $KMnO_4$, wobei er Essigsäure und zwei nichtflüchtige Säuren erhielt, von denen die eine (flüssige) in Äther überging, die andere, kristallinische, dagegen nur spurenweise von diesem Lösungsmittel aufgenommen wurde; letztere war die

Oxyterpenylsäure



Smp. 190—192°. Die Oxydiaterpenylsäure wurde als Silbersalz analysiert. Durch Reduktion der Oxyterpenylsäure mittels Jodwasserstoff und Phosphor resultierte die Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$. Auch der Methylester der Oxyterpenylsäure $C_8H_{11}(CH_3)O_5$ wurde dargestellt.

Das Dilakton der Oxydiaterpenylsäure



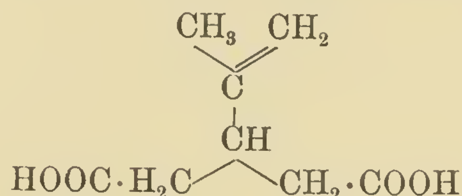
Smp. 129°, wurde als indifferenter Körper erhalten, wenn die Oxyterpenylsäure im luftverdünnten Raume destilliert wurde, oder wenn die Oxyterpenylsäure 2 Stunden lang im Ölbade auf 195—200° erhitzt wurde; durch Behandlung mit Ätzkali usw. entstand aus ihm die bei 190—192° schmelzende Oxyterpenylsäure. B. gibt nicht die richtige Interpretation über die Zusammensetzung, sondern faßt das bei 129° schmelzende Dilakton als γ,γ-Dilakton auf, da man damals noch nicht die richtige Konstitutionsformel des Carvons kannte.

W. (B. 27, 1495) kommt auf die Oxydation des Carvons mittels $KMnO_4$ zurück; er bestätigt die Resultate Bests, z. T. kommt er aber zu abweichenden Ergebnissen, indem er außer den mitgeteilten Verbindungen auf die „gegen 100°" schmelzende Säure zurückkommt, die in reinem Zustande bei 94—95° schmilzt, zweibasisch ist und die Bruttoformel $C_8H_{12}O_4$ besitzt.

Best (B. 27, 3333) betont nochmals, daß bei der Reduktion der Oxyterpenylsäure, da sie bei einer Temperatur von 120—130° ausgeführt

wurde, nur Terpenylsäure entstanden sei. SCHRYVER (Soc. **63**, 1327) hatte durch Reduktion der Terpenylsäure β-Isopropylglutarsäure vom Smp. 99 bis 100° erhalten; nach seiner Ansicht könnte die WALLACHsche „um 100° schmelzende" Säure damit identisch sein.

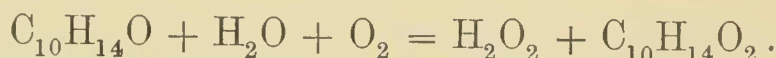
SEMMLER und TIEMANN (B. **28**, 2148) erörtern gelegentlich der Aufklärung der Konstitution des Dihydrocarvons, Carvons, Limonens usw. die Oxydationsergebnisse von WALLACH und BEST und sprechen das Dilakton vom Smp. 129° als γ, δ-Dilakton (Konstitution wie oben) an, ebenso die Oxyterpenylsäure als δ-Oxyterpenylsäure; für die WALLACHsche Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Smp. 94—95° ist nach ihrer Meinung ev. eine Formel:



in Betracht zu ziehen.

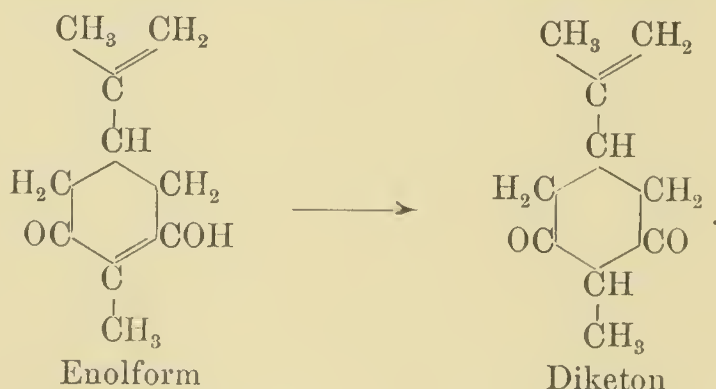
Dieselben Oxydationsprodukte, die aus dem Carvon mittels $KMnO_4$ erhalten wurden, hat man auch später aus dem Limonen gewonnen (vgl. dieses).

Über die Autoxydation des Carvons berichtet HARRIES (B. **34** [1901], 2105). Wird Carvon mit Barythydrat und wenig Methylalkohol bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff längere Zeit geschüttelt, so geht das Keton unter Gelbfärbung allmählich in Lösung, ev. nach folgender Gleichung:



$$C_{10}H_{14}O + H_2O + O_2 = H_2O_2 + C_{10}H_{14}O_2\,.$$

Der entstehende Körper ist identisch mit dem Diketon, das bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims (HARRIES, B. **31**, 1812) erhalten wird; Smp. 185—187°. Außerdem entsteht bei der Autoxydation des Carvons ein anderes, nach Erdbeeren riechendes Produkt, aber nur in geringer Menge. — H. formuliert den Vorgang der Bildung des Diketons folgendermaßen:



Verhalten des Carvons gegen Stickstoffabkömmlinge (Hydroxylamin, Semicarbazid, salpetrige Säure usw.).

Basen des Carvons. LEUCKART (B. **20**, 113) gibt an, aus Carvon und Ammoniumformiat eine Base Carvylamin erhalten zu haben, welche

über 200° unzersetzt siede und welche vielleicht identisch sei mit der von GOLDSCHMIDT (B. **19**, 3232) durch Reduktion von Carvonoxim in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure erhaltenen Base.

GOLDSCHMIDT und KISSER (B. **20**, 486) berichten über die Reduktion des Carvoxims, das sie in alkoholischer Lösung mittels $2^1/_2$ $^0/_0$igen Natriumamalgams unter Zusatz von Essigsäure reduzierten. Das salzsaure Salz der dabei entstehenden Base $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$ schmolz bei 180°; die Benzoylverbindung $C_{10}H_{15}NH \cdot COC_6H_5$ schmolz bei 169°.

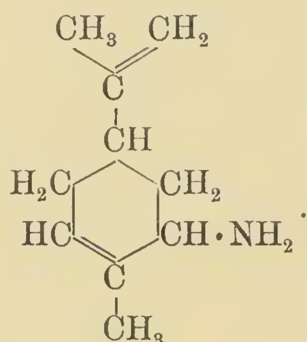
WALLACH (B. **24**, 3984; A. **275**, 118) macht Mitteilungen über die Reduktion des Carvonoxims mit Natrium und Alkohol. W. kommt zu der Ansicht, daß die LEUCKART-GOLDSCHMIDTsche Auffassung über die durch Reduktion aus dem Carvoxim gewonnene Base nicht richtig sei, sondern daß der Base zwei Wasserstoffatome mehr zukommen und daß sie das Dihydrocarvylamin darstelle (vgl. Dihydrocarvon und Dihydrocarveol), daß dagegen die Base $C_{10}H_{15}NH_2$, das wahre Carvylamin, bisher nicht bekannt sei.

GOLDSCHMIDT (B. **26** [1893], 2084) entgegnet hierauf, daß die von ihm durch Reduktion des Carvoxims mittels Natriumamalgam bzw. Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Base nicht Dihydrocarvylamin sei. Das erhaltene Carvylamin siedete unter 10 mm Druck bei 98—99°, jedoch war die Base nicht einheitlich, sondern G. zerlegte sie in ein α-Carvylamin und ein β-Carvylamin. Die Benzoylverbindung des α-Carvylamins schmilzt bei 168—169°; der α-Carvylphenylharnstoff $CO{<}^{NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot C_{10}H_{15}}$ schmilzt, nicht ganz frei von dem isomeren, bei 187—191°. Das β-Benzoylcarvylamin schmilzt bei 103°, der β-Carvylphenylharnstoff bei 138°. G. führt die Isomerie auf cis- und trans-Isomerie zurück; vielleicht liege im α-Carvylamin, dessen Derivate höher schmelzen, die cis-trans-Base vor. G. betont, daß diese seine Basen nicht identisch seien mit dem Dihydrocarvylamin WALLACHS.

In einer späteren Abhandlung (B. **30** [1897], 2069) berichten GOLDSCHMIDT und FISCHER über die isomeren Carvylamine. Es wird nochmals hervorgehoben, daß die von G. erhaltenen Basen nicht identisch mit dem Dihydrocarvylamin seien. Es gelingt G. und F., sechs isomere Benzoylcarvylamine zu isolieren, indem sie vom d-Carvoxim zwei d-Carvylamine, vom l-Carvoxim zwei l-Carvylamine und die beiden inaktiven razemischen Carvylamine zugrunde legen. Aus dem d-Carvoxim wird durch Reduktion mittels Zinkstaub, Alkohol und Essigsäure eine Rohbase gewonnen, welche mit Hilfe der Nitrate in α- und β-Carvylamin zerlegt wird. Die Ausbeute an α- und β-Verbindung ist wechselnd. Das Benzoyl-α-d-Carvylamin schmilzt bei 169° und zeigt: $[\alpha]_D = -91{,}9°$. Der α-d-Carvylharnstoff $C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 187°. Das Benzoyl-β-d-Carvylamin schmilzt bei 103° und ist bedeutend leichter löslich als die α-Verbindung: $[\alpha]_D = +176{,}6°$. Derivate des l-Carvoxims; die bei der Reduktion entstehenden Basen wurden ebenfalls durch

die Nitrate getrennt. Das Benzoyl-α-l-Carvylamin schmilzt wiederum bei 169°, $[\alpha]_D = +92{,}6°$; das Benzoyl-β-l-Carvylamin schmilzt bei 103°, $[\alpha]_D = -175{,}4°$. Das razemische Benzoyl-α-Carvylamin schmilzt bei 141°, das raz. Benzoyl-β-Carvylamin schmilzt bei 140°.

Wir müssen demnach annehmen, daß die LEUCKARTsche Base, die durch Behandeln von Carvon mit Ammoniumformiat erhalten wird, im wesentlichen identisch mit Dihydrocarvylamin sein dürfte, daß aber dem GOLDSCHMIDTschen Carvylamin auch die Konstitution eines solchen zukommt:

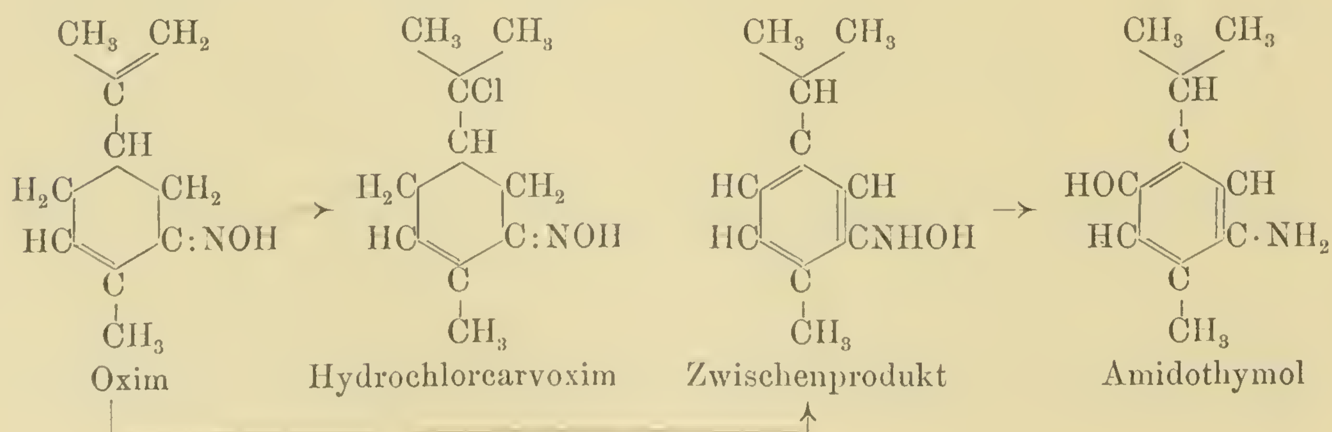


Die isomeren α- und β-Carvylamine lassen sich hinreichend erklären aus dem neuen asymmetrischen Kohlenstoffatom, welches entsteht, wenn die NH_2- und H-Gruppe an C_2 tritt.

Oxime des Carvons. Wie eingangs erwähnt wurde, war man zu Beginn der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts noch im Zweifel darüber, ob im Carvon ein Keton, Aldehyd oder Oxyd usw. vorliegt. Aus diesem Grunde, um die Sauerstoffnatur im Carvon festzustellen, unternahm es GOLDSCHMIDT (B. **17** [1884], 1577), das Verhalten des Carvons gegen Hydroxylamin zu studieren. Man ahnte nicht, daß das Oxim des Carvons, welches G. hierbei erhielt, bereits längst bekannt, allerdings auf anderem Wege dargestellt, und zwar aus dem Limonen erhalten worden war. Je nachdem man nun vom aktiven oder inaktiven Carvon ausgeht, wird ein aktives oder inaktives Carvoxim erhalten. Aber, wie wir später sehen werden, reagiert das Carvon nicht nur als normales Keton mit Hydroxylamin, sondern es tritt auch die der Ketogruppe benachbart stehende doppelte Bindung mit Hydroxylamin in Reaktion und es wird ein Oxamino-oxim gebildet.

GOLDSCHMIDT (a. a. O.) findet, daß sich Carvon und Hydroxylamin zu einem

normalen Oxim $C_{10}H_{14}{:}NOH$ =



verbinden; G. beobachtet für das Oxim zuerst den Smp. 66,5°. GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER (B. **17**, 2072) stellen alsdann fest, daß das Carvoxim mit Acetylchlorid nicht wie Kampferoxim ein Nitril bildet, sondern daß hierbei die Acetylverbindung $C_{10}H_{14}:NO \cdot C_2H_3O$ als gelbliches Öl gebildet wird. — G. und Z. (B. **18**, 1729) geben später den Smp. 71° an; es ist nach ihnen nicht ganz unzersetzt flüchtig. Der Methyläther des Oxims $C_{11}H_{17}NO = C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot CH_3$ bildet eine wasserhelle Flüssigkeit; der Benzoyläther $C_{10}H_{14} \cdot NO \cdot C_7H_5O$ schmilzt bei 95°; das salzsaure Salz des Carvoxims $C_{10}H_{14}:NOH \cdot HCl$ wird als weiße Kristallmasse gewonnen, wenn man in eine ätherische Lösung des Carvoxims HCl einleitet. G. und Z. beweisen alsdann, daß das Nitrosohesperiden identisch ist mit dem Carvoxim, indem sie aus beiden Verbindungen denselben bei 95° schmelzenden Benzoyläther erhielten. Die Darstellung der für die Terpenchemie so wichtigen Bisnitrosochloride und der aus ihnen zu gewinnenden Isonitrosoverbindungen (Oxime) verdanken wir bekanntlich TILDEN (J. **1875**, 301; Soc. **1877**, 554). — Wenn nun auch G. und Z. die Identität des Carvoxims und des Nitrosohesperidens erkannten, so mußte ihnen natürlich der Unterschied zwischen Hydrochlorcarvoxim und Limonenbisnitrosochlorid verborgen bleiben. — G. u. Z. (B. **18**, 2220) beschäftigen sich mit der Darstellung des Limonenbisnitrosochlorids und zeigen, daß sich diese Verbindung schon beim kurzen Kochen mit Alkohol in das Carvoxim umsetzt. G. und Z. betonen nochmals, daß das Hydrochlorcarvoxim absolut verschieden ist von dem Limonenbisnitrosochlorid; sie erkennen ganz richtig, daß in dem Limonenbisnitrosochlorid keine Imidogruppe vorhanden ist, fassen es aber fälschlich als Chlorimid auf usw.

WALLACH (A. **245** [1888], 268) kommt gelegentlich der Untersuchungen über das Dipenten, das man damals noch nicht als i-Limonen erkannt hatte, zur Untersuchung des Dipentenbisnitrosochlorids und zeigt, daß bei der Behandlung desselben mit alkohol. Kali eine Verbindung $C_{10}H_{14}:NOH$ erhalten wird, die bei 92—93° schmilzt, inaktiv und dem Carvoxim isomer ist; beim anhaltenden Kochen mit verd. Säuren entsteht aus ihr ein Körper, der im Geruch an Carvon erinnert. — W. (A. **246**, 226) zeigt, daß man die Dipentenverbindungen durch Vereinigung von d- und l-Limonenverbindungen erhalten kann. W. hatte (A. **245**, 257) bereits darauf hingewiesen, daß das Oxim aus Kümmelöl-Carvon rechtsdrehend sei, daß dagegen das Oxim aus d-Limonen nach links drehe, daß also beide Verbindungen physikalisch isomer sind. Für d-Carvoxim aus d-Carvon beobachtet W. (A. **246**, 227): $[\alpha]_D = +39{,}71^0$; für l-Carvoxim aus d-Limonen: $[\alpha]_D = -39{,}34^0$. Durch Vereinigung der beiden aktiven Oxime erhielt W. nunmehr das bei 93° schmelzende inaktive Oxim, das er seinerzeit aus dem Dipentenbisnitrosochlorid gewonnen hatte. Das i-Carvoxim ist schwerer löslich als die aktiven Carvoxime; durch Laugen werden die Oxime in Lösung gehalten, selbst wenn die Laugen ziemlich stark verdünnt sind, doch kann der organische Körper durch Schütteln mit Äther vollkommen entzogen werden. — W. (A. **275**, 118; **277**, 133) kommt auf die Darstellung des Carvoxims zurück und gibt folgende Vorschrift:

50 g Carvon werden in 250 ccm Alkohol gelöst und eine heiße Auflösung von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm H_2O hinzugefügt; alsdann gießt man sogleich eine ebenfalls heiße Auflösung von 50 g KOH in 40 ccm Wasser hinzu usw. W. zeigt weiterhin, daß sich das Carvoxim analog dem Tanacetonoxim SEMMLERS wahrscheinlich in Carvacrylamin umlagert unter gleichzeitiger Reduktion.

W. (A. **279**, 366) berichtet über die Umwandlung des Carvoxims in das Oxaminooxim, ferner über das Verhalten von Carvoxim gegen konz. H_2SO_4, wobei sich p-Amidothymol bildet. Carvoxim und Alkali wirken bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr ebenfalls aufeinander ein, wobei Carvacrylamin entsteht.

Bei der Darstellung des Carvoxims (100 g Carvon und 50 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 400 ccm CH_3OH bei Zimmertemperatur 3—4 Tage) werden 98—99 % Ausbeute erhalten; vgl. HARRIES (Lehrb. der org. Chem. MEYER u. JACOBSON, Bd. **II**, Tl. I, S. 939).

Über die Kristallform der Carvoxime berichtet BEYER (C. **1890**, II, 489), über die Löslichkeit GOLDSCHMIDT (Ph. Ch. **26**, 710). — Über das Verhalten isomerer aktiver und razemischer Carvoxime, ihrer Natriumhydrotartrate usw. vgl. COOPER (Ph. Ch. **26**, 712; Am. **23**, 255; C. **1900**, I, 904); vgl. ferner ADRIANI (Ph. Ch. **33**, 469). — Über die innere Reibung der Oxime vgl. BECK (C. **1904**, II, 580).

Carvoximmethyläther $C_{10}H_{14}:NOCH_3$ vgl. oben (G. und Z., B. **17**, 1730). — Carvoximacetat $C_{10}H_{14}:NO \cdot COCH_3$ (G. und Z., B. **17**, 1730): Öl.

Benzoyläther $C_{10}H_{14}:NO \cdot C_7H_5O$ vgl. ebenfalls oben (G. und Z., B. **17**, 1730; ferner G. u. FREUND, Ph. Ch. **14**, 402). — W. (A. **252**, 149) beobachtete den Smp. des aktiven Benzoylcarvoxims (aus d-Carvoxim) zu 96°: $[\alpha]_D = +26,47°$, für Benzoylcarvoxim (aus l-Carvoxim): Smp. 96°, $[\alpha]_D = -26,97°$, für i-Benzoylcarvoxim: Smp. 105—106°.

Brombenzoate $C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ (G. u. F., Ph. Ch. **14**, 402) o-Derivat: Mol.-Dreh. $[M]_D = +90,34°$; m-Derivat $[M]_D = +63,48°$, p-Derivat $[M]_D = +51,85°$. — Nitrobenzoate $C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, o-Derivat inaktiv, m-Derivat $[M]_D = +64,94°$, p-Derivat $[M]_D = +54,42°$. — Toluylsäurederivate $C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, o-Derivat $[M]_D = +76,64°$, m-Derivat $[M]_D = +76,01°$, p-Derivat $[M]_D + 66,34°$. — — Phenacetylderivat $C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ $[M]_D = 114,98°$. — Phenylcarbaminsäurederivat $C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (G., B. **22**, 3104): Smp. 133°, $[M]_D = 89,94°$ (G. u. F., Ph. Ch. **14**, 399). — Derivate der Tolylcarbamidsäure $C_{10}H_{14}:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (G. u. F.), o-Tolylderivat $[M]_D = +81,65°$, m-Derivat $[M]_D = +88,77°$, p-Derivat $[M]_D = +91,64°$.

Dibromcarvoxim $C_{10}H_{14}Br_2:NOH$ wird nach TILDEN u. SHENSTONE (Soc. **1877**, 554 und J. pr. **31**, 559) erhalten; G. und Z. (B. **18**, 2223) stellen später fest, daß das Bisnitrosochlorid des Limonens im Verhältnis

genau so viel Brom aufnimmt wie das Carvoxim; es entsteht aus dem Nitrosochlorid das

Dibrom-limonen-bisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16}Br_2NOCl)_2$ vom Smp. 130—131⁰.

Hydrochlorcarvoxim $C_{10}H_{16}HCl:NOH$ (Formel s. oben). G. und Z. (B. **18**, 1730) gewinnen diese Verbindung vom Smp. 132,5⁰, indem sie in eine amylalkoholische Lösung von Carvoxim Salzsäure einleiten. G. und Z. (B. **18**, 2220) stellen fest, daß sich das Hydrochlorcarvoxim im Gegensatz zum Bisnitrosochlorid bereits in kalter Natronlauge auflöst und daraus durch CO_2 ausgefällt wird. Das Hydrochlorcarvoxim reagiert mit Benzoylchlorid und bildet den Benzoyläther des Hydrochlorcarvoxims $C_{10}H_{14}HCl:NOC_7H_5O$ vom Smp. 114—115⁰. — Dasselbe Hydrochlorcarvoxim gewinnen G. und Kisser (B. **20**, 488), indem sie Hydrochlorcarvon oximieren; Smp. 132⁰.

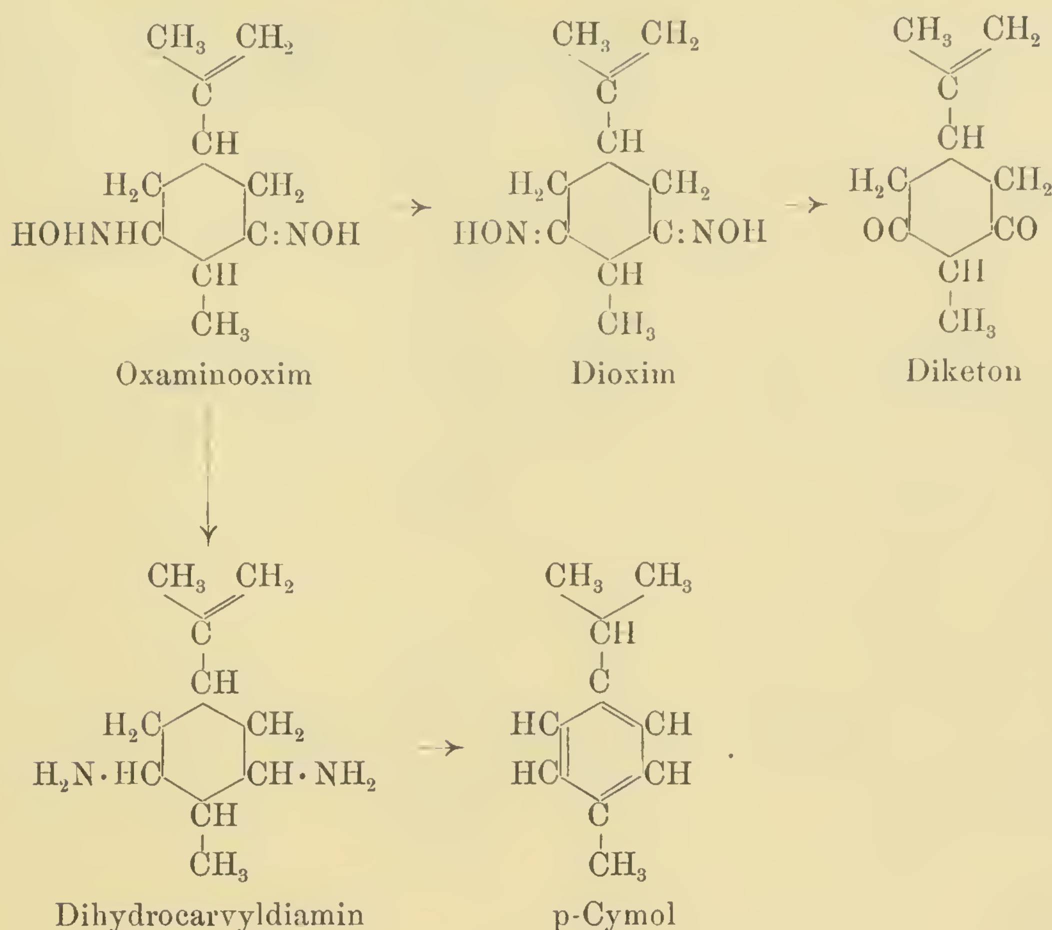
Das Hydrobromcarvoxim $C_{10}H_{14}HBr:NOH$ stellen G. u. K. (B. **20**, 2071) dar, indem sie das Hydrobromcarvon oximieren: Smp. 116⁰; es löst sich in Alkalien. Läßt man überschüssiges Hydroxylamin oder alkohol. Laugen auf Hydrobromcarvoxim einwirken, so erhält man Isocarvoxim (vgl. dieses). — v. Baeyer (B. **27**, 810) kommt auf das Hydrobromcarvon zu sprechen, beobachtet dessen Smp. zu 32⁰ und stellt auch das Hydrobromcarvoxim dar, beobachtet aber dessen Smp. 136⁰; er findet also, wie auch bei anderen Derivaten, einen höheren Schmelzpunkt als ihn G. und K. beschrieben haben.

Behandelt man nach W. (A. **279**, 369; **346**, 271) Carvoxim mit konz. H_2SO_4, so erhält man p-Amidothymol $C_{10}H_{15}ON$ (Konstitution s. oben), Smp. 173—174⁰; es ist dem Carvoxim isomer und läßt sich durch Diazotierung, sowie dadurch, daß man das Salz der Base mit Eisenchlorid erwärmt, in Thymochinon vom Smp. 45—46⁰ überführen usw.

Das Oxaminocarvoxim $C_{10}H_{14}NH_2OH:NOH$. W. (A. **279**, 367) findet, daß man bei Anwendung von überschüssigem Hydroxylamin auf Carvon außer dem Carvoxim einen dicken Sirup erhält, der allmählich erstarrt; Smp. 174—175⁰ (s. weiter unten). W. spricht diese Verbindung als Additionsprodukt von Hydroxylamin an Carvoxim an, genau so wie das Carvenondioxim (A. **277**, 124), jedoch läßt er ev. auch eine andere Erklärung zu.

Harries (B. **31**, 1384) findet, daß das Dioxim des Carvons bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd keine blaue Farbenreaktion gibt und erteilt ihm daher untenstehende Formel zu. H. (B. **31**, 1810) macht zunächst Angaben über die Darstellung des Oxaminocarvons; er läßt 2 Mol. freies Hydroxylamin auf 1 Mol. Carvon in methylalkoholischer Lösung einwirken usw. und reinigt die Oxaminoverbindung durch das Oxalat, das bei 122—125⁰ schmilzt, während die daraus gewonnene freie Base nicht zum Erstarren zu bringen ist. Das Pikrat des Oxaminooxims $C_{10}H_{18}O_2N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ schmilzt bei 150—151⁰. Beim Kochen des Oxaminooxims mit verd. H_2SO_4 wird ein Molekül Hydroxylamin abgespalten und es entsteht

Carvoxim, genau so wie sich Carvenonoxim aus dem Oxaminocarvenonoxim bildet. Durch Oxydation des Oxaminocarvoxims mit gelbem Quecksilberoxyd wurde ein Gemisch mehrerer Substanzen erhalten, der Hauptanteil (vgl. dagegen unten) schmilzt bei 153—155° und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}:(NOH)_2$, ist also ein Dioxim, welches bei Einwirkung von verd. Schwefelsäure in das Diketon $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 192—194° übergeht (vgl. auch HARRIES, A. **330**, 185). — H. u. MEYERHOFER (B. **32**, 1319) zeigen alsdann, daß das ölige Oxaminocarvoxim an der Luft allmählich oxydiert wird; dann wird es von Äther schwer aufgenommen, während das ölige Oxaminooxim sehr leicht in Äther geht. H. spricht die WALLACHschen Produkte als wahrscheinlich aus einem Gemisch der Verbindungen bestehend an, welche auch durch direkte Oxydation aus dem Oxaminooxim gebildet werden und aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation zwei Körper vom Smp. 153—155° und Smp. 193—194° abscheiden lassen. — H. und MEYERHOFER (B. **32**, 1345) stellen das Oxaminocarvoxim dar, indem sie 100 g Carvon mit einer aus 92,66 g Hydroxylaminchlorhydrat und 30 g Na gewonnenen methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin in zusammen 1300 ccm Methylalkohol 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefäß stehen lassen usw.; in geringer Menge ist das Oxaminooxim unter vermindertem Druck destillierbar: $Sdp._{6-7}$ = 190°. Im Vakuum erstarrt das Oxaminooxim allmählich zu einer weißen, aus undeutlich ausgebildeten, verfilzten Nädelchen oder Drusen bestehenden harten Kristallmasse; Smp. undeutlich bei 60—65°, nur einmal wurde ein Smp. von 83—84° beobachtet. Das Chlorhydrat bildet eine weiße hygroskopische Masse; das Dibenzoyloxaminocarvoxim $C_{10}H_{16}N_2O_2(COC_6H_5)_2$ schmilzt bei 171—172°, die Diphenylcyanatverbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei 96—97°, die Phenylsenfölverbindung des Oxaminocarvoxims bei 142—143°. H. u. M. finden, daß in dem Oxydationsprodukt des Oxaminooxims vom Smp. 193—194° das wahre Dioxim des Diketons vorliegt. Die Dibenzoylverbindung des Dioxims $C_{10}H_{14}(NO \cdot OC_7H_5)_2$ schmilzt bei 118—120°. Aus der Mutterlauge des Dioxims vom Smp. 194° erhält man den anderen, bereits früher erwähnten Körper vom Smp. 153—155°. Dieser wurde aber nunmehr im Gegensatz zu früher in geringerer Menge erhalten. — Durch Reduktion des Oxaminocarvoxims erhalten H. und M. das Dihydrocarvyldiamin $C_{10}H_{20}N_2$, $Sdp._{10}$ = 122—123°, Sdp. 258—260°; das Oxalat $C_{14}H_{24}O_8N_2$ schmilzt bei 135—140°, das Dichlorhydrat $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$ bildet ein weißes hygroskopisches Pulver, das Pikrat $C_{22}H_{26}N_8O_{14}$ schäumt bei 250° auf, die Dibenzoylverbindung $C_{24}H_{28}O_2N_2$ schmilzt bei 275—276°, der Diphenyldihydrocarvyldiamindiharnstoff $C_{10}H_{16}$-$(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei 214—216°, der Diphenyldihydrocarvyldiamindithioharnstoff $C_{10}H_{16}(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei 179—180°; durch trockne Destillation des Dichlorhydrates entstand hauptsächlich p-Cymol, daneben ein anderer ungesättigter Kohlenwasserstoff. Bei der Reduktion des Oxaminocarvoxims entsteht außer dem erwähnten Hauptprodukt ein isomeres Diamin.

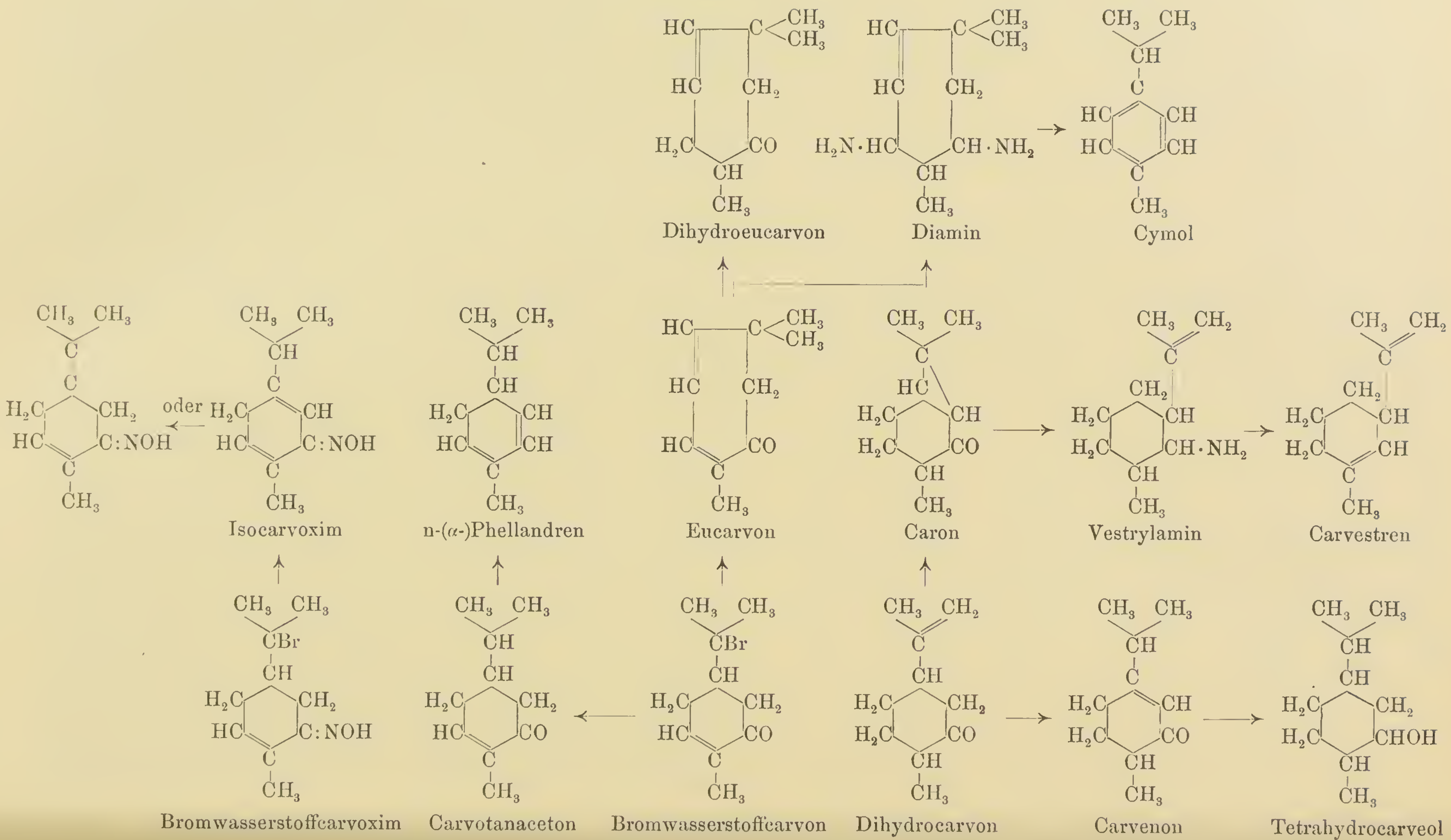


Das aus dem Dioxim gewonnene Diketon $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 192—194° ist identisch mit dem durch Autoxydation des Carvons von Harries (B. **34**, 2105) erhaltenen Diketon.

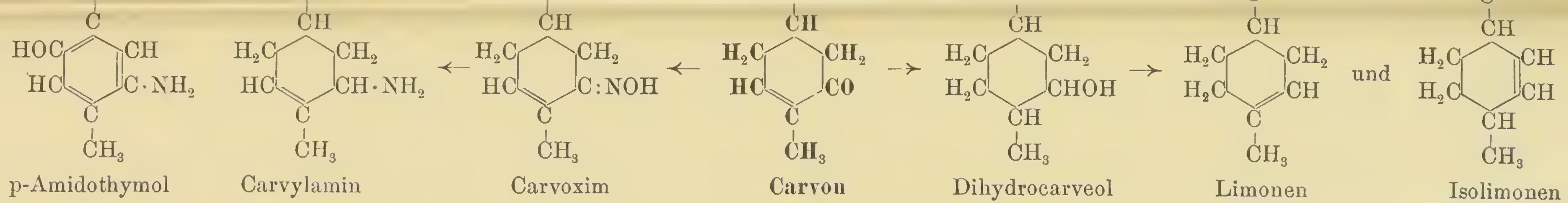
Das Phenylhydrazon des Carvons $C_{10}H_{14}:NNHC_6H_5$ gewinnt Goldschmidt (B. **17**, 1578): Smp. 106°. — v. Baeyer (B. **27**, 810) beobachtet dafür den Smp. 109—110°. — Das Hydrochlorcarvonphenylhydrazon $C_{10}H_{14} \cdot HCl:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ stellen G. und Kisser dar (B. **20**, 489) und geben dafür den Smp. 137° an. — Das Hydrobromcarvonphenylhydrazon $C_{10}H_{14}HBr:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ stellen G. und K. ebenfalls dar, Smp. 119°; v. B. (B. **27**, 810) beobachtet dafür den Smp. 123—124°.

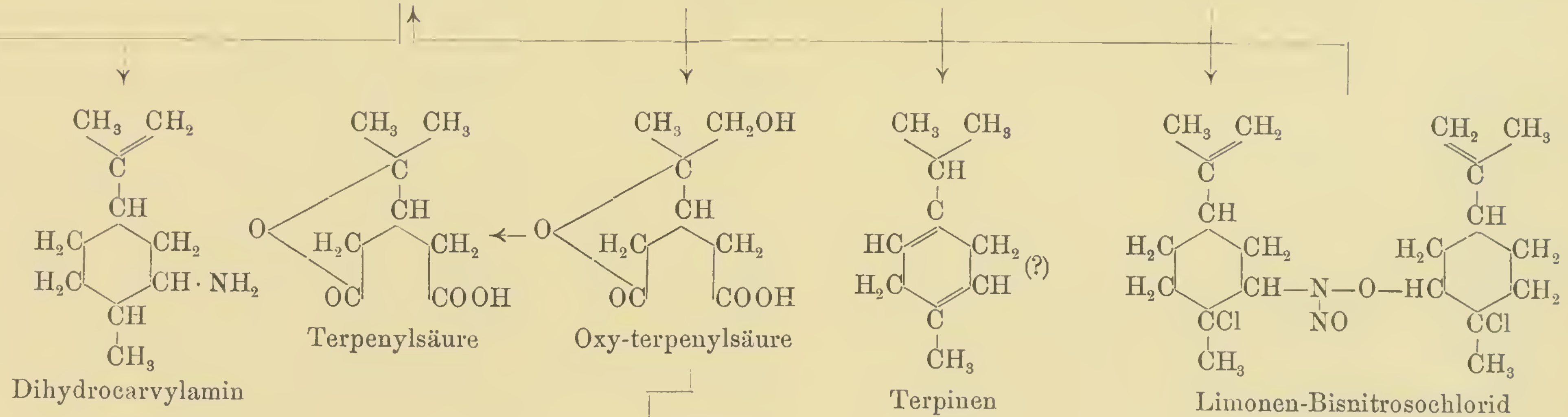
Semicarbazon des Carvons $C_{10}H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. v. B. (B. **27**, 1923; **28**, 640) gibt den Schmelzpunkt des d- und l-Carvonsemicarbazons zu 262—263° an, während das Semicarbazon des i-Carvons bei 154—156° schmelze. — Wallach (A. **339**, 105) beobachtet für das Semicarbazon aus d-Carvon den Smp. 160—162°, $[\alpha]_D = +151{,}7°$ (Methylalkohol). — Das d-Carvon-phenylcarbaminsäurehydrazon $C_{10}H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ stellen Borsche und Merkwitz (B. **37**, 3183) dar, indem sie das Carvonsemicarbazon eine kurze Zeit mit Anilin aufkochen. Ferner erhalten Rupe und Dorschky (B. **39** [1906], 2112) zwei Carvonsemicarbazone, und zwar vom Smp. 141—142° und 162—163°, von denen das niedrig schmelzende labiler ist, da es durch längeres Erwärmen usw. in das höherschmelzende umgelagert werden kann.

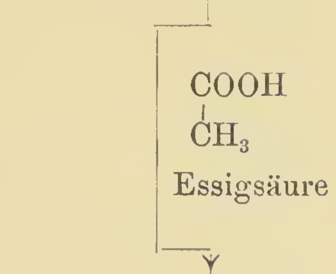
Carvon.

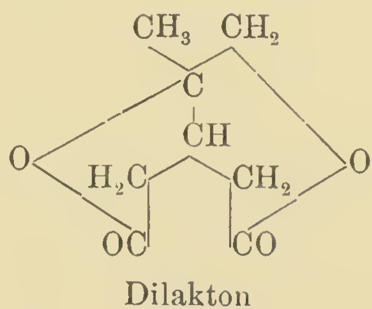


Dihydroeucarvon
Diamin
Cymol
Isocarvoxim
oder
n-(α-)Phellandren
Eucarvon
Caron
Vestrylamin
Carvestren
Bromwasserstoffcarvoxim
Carvotanaceton
Bromwasserstoffcarvon
Dihydrocarvon
Carvenon
Tetrahydrocarveol


p-Amidothymol
Carvylamin
Carvoxim
Carvon
Dihydrocarveol
Limonen
und
Isolimonen


Dihydrocarvylamin
Terpenylsäure
Oxy-terpenylsäure
Terpinen
Limonen-Bisnitrosochlorid

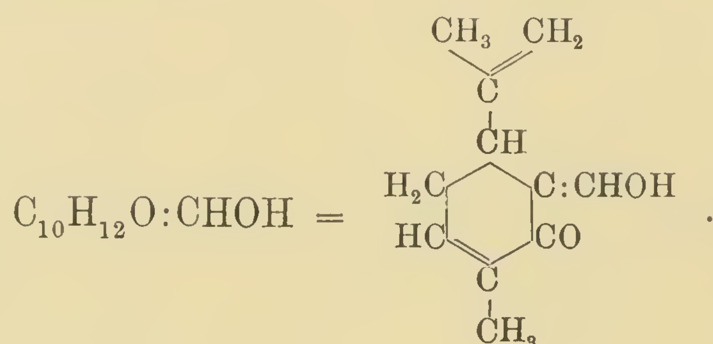

COOH
CH3
Essigsäure


Dilakton

Carvonsemioxamazon $C_{10}H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. KERP u. UNGER (B. **30**, 585) stellen diese Verbindung dar, indem sie Semioxamazid mit erwärmtem Carvon zusammenbringen, wobei Wasserabspaltung eintritt usw.; Smp. 187—188°.

Über das Verhalten des Carvons gegen Ferrocyanreagens, wobei ein aus Nadeln bestehendes Kristallpulver entsteht, sowie gegen Ferricyanreagens, wobei sich amorphe Häute bilden, berichten v. BAEYER und VILLIGER (B. **34**, 2697).

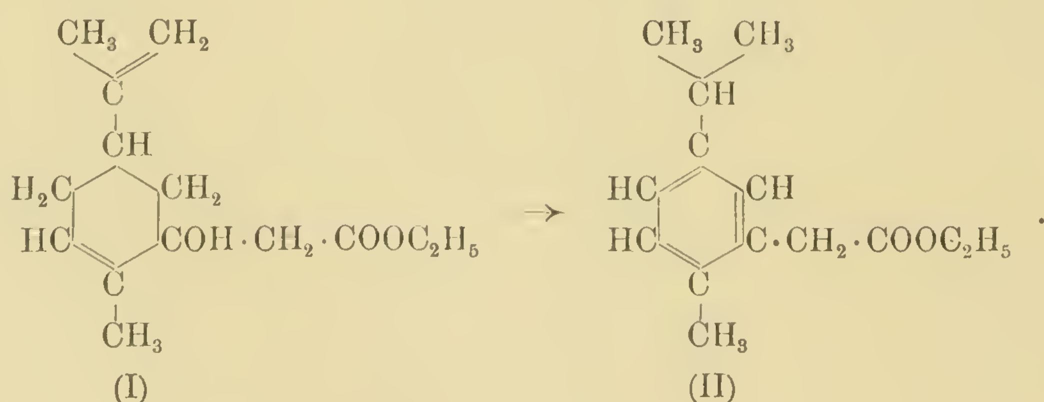
Verhalten des Carvons gegen organische Verbindungen. Oxymethylencarvon



WALLACH (B. **28**, 32) stellt das Oxymethylencarvon dar, indem er d-Carvon in ätherischer Lösung mit Amylformiat bei Gegenwart von Natrium in Umsetzung bringt usw.; $Sdp._{12} = 132°$. Es gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolettrote Färbung.

Über Benzylidencarvon $C_{10}H_{12}O:CHC_6H_5$ siehe WALLACH, B. **29**, 1600, ferner A. **305**, 242 und 272.

Den Carvolessigsäureäthylester (I) versuchte WALLACH (A. **314**, 162) aus Carvon, Bromessigsäureäthylester und Zink darzustellen; es wurde jedoch hierbei bereits der Methyl-1-isopropyl-4-phenylessigsäure-äthylester(2) $C_{14}H_{20}O_2$ gewonnen: $Sdp._{15} = 155°$. Durch Verseifung dieses Esters entsteht die freie Methyl-isopropyl-phenylessigsäure vom Smp. 69—70°; durch Nitrierung erhält man aus ihr eine Dinitrosäure $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_2$ vom Smp. 196—197°. Nach diesen Angaben hat sich also der primär gebildete Carvolessigsäureäthylester unter Wasserabspaltung sofort in den p-Cymolessigsäureester (II) umgewandelt:



Man ersieht daraus, wie außerordentlich leicht in der Carvonreihe die Verschiebung der doppelten Bindung aus der Seitenkette in den Kern statthat, wenn im Kern bereits zwei doppelte Bindungen vorhanden sind.

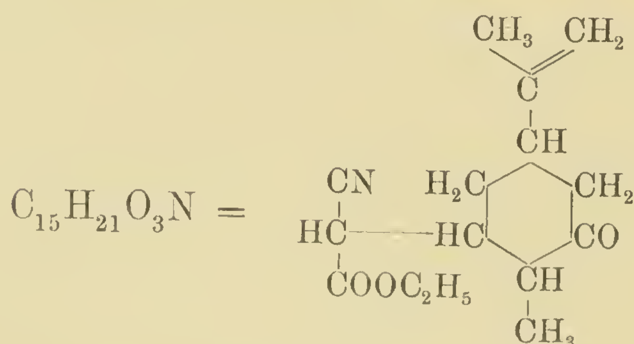
Kondensation des Carvons mit Acetessigester. RABE (B. **31** [1898], 1896) zeigte, daß sich Acetessigester mittels Natriumäthylat an α,β-ungesättigte Säureester, Ketone usw. anlagern läßt; wird das Additionsprodukt verseift und spaltet man aus der entstandenen Säure CO_2 ab, so entsteht nach RABE und WEILINGER (B. **36** [1903], 225, 227) z. B. aus dem Kondensationsprodukt (I) von Acetessigester und Carvon nicht ein 1,5-Diketon, sondern ein damit isomerer bicyklischer Ketonalkohol (II) $C_{13}H_{20}O_2$, Sdp.$_{12-15}$ = 182—183°, $d_{20/4}$ = 1,0255, n_D = 1,4992, $[\alpha]_D$ = + 18,8° (das Acetat $C_{13}H_{19}O \cdot O \cdot COCH_3$ zeigt: Sdp.$_{15}$ = 178—182°), welcher bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei isomere, optisch aktive Glykole (IV) liefert. Das feste Glykol $C_{13}H_{22}O_2$ schmilzt bei 172—173°, $[\alpha]_{D_{15}}$ = − 19,35°, sein Dibromid $C_{13}H_{22}O_2Br_2$ schmilzt bei 161°; Diacetat $C_{17}H_{26}O_4$: Sdp.$_{13}$ = 193—196°, Monocarbanilsäureester $C_{20}H_{27}O_3N$: Smp. 55—65°. Das flüssige Glykol hat: Sdp.$_{15}$ = 198°, $[\alpha]_D$ = + 11,75°. Als nun R. und W. (B. **36**, 234) die Kondensation mit Acetessigester und Hydrochlorcarvon (vgl. GOLDSCHMIDT und KISSER, B. **20**, 489) ausführten, erhielten sie bei der Verseifung usw. ebenfalls einen Ketonalkohol $C_{13}H_{20}O_2$, der vielleicht identisch mit einem der erwähnten Ketonalkohole ist, außerdem Eucarvon. Wird das Kondensationsprodukt mit Chinolin gekocht, so findet Spaltung in Aceton, Acetessigester und Carvacrol statt. — In einer weiteren Abhandlung über diesen Gegenstand (B. **37** [1904], 1667) erörtern R. und W. das erwähnte bicyklische Isopropylmethylbicyklononanolon (II), das sich aus dem Chlortetrahydrocarvonylacetessigester (III), dem Kondensationsprodukt von Acetessigester, Carvon und Salzsäure, ebenfalls gewinnen läßt. Bei der Einwirkung von Zinkstaub, Eisessig und rauchender Salzsäure entsteht ein Gemenge von Dihydrocarvonylacetessigester und dem Acetat des 8-Oxyterpan-2-on-6-yl-acetessigesters $C_{18}H_{26}O_6$; Smp. 133°. Der Dihydrocarvonylacetessigester $C_{16}H_{24}O_4$ bildet ein dickes Öl, das mit alkohol. Eisenchloridlösung eine rotviolette Färbung gibt. Dieser Dihydrocarvonylacetessigester wird als 1,5-Diketon während der intramolekularen Aldolkondensation unter gleichzeitiger Eliminierung der Carboxäthylgruppe in Isopropylmethylbicyklononanolon umgewandelt, das bei der Reduktion mit Na und Alkohol wiederum unter anderem das feste Glykol $C_{13}H_{22}O_2$ vom Smp. 172—173° liefert. Der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$ (V), das 3-Isopropyl-9-methyl-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan, wird durch Reduktion der beiden optisch isomeren Isopropenylmethyl-bicyklononandiole mittels Jodwasserstoff in guter Ausbeute gewonnen: Sdp.$_{755}$ = 232—233°, Sdp.$_{28}$ = 132°, d_{20} = 0,8643, n_D = 1,4660, M. R. = 57,677 (ber. für $C_{13}H_{24}$ = 57,37); er ist optisch inaktiv. Wir haben folgende Umlagerungen:

Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigester III

↓

Dihydrocarvonylacet-essigester I → Ketoalkohol Isopropylmethyl-bicyklononanolon II → Glykol IV → Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$ Isopropyl-methyl-bicyklononan V

Den Dihydrocarvonylcyanessigester



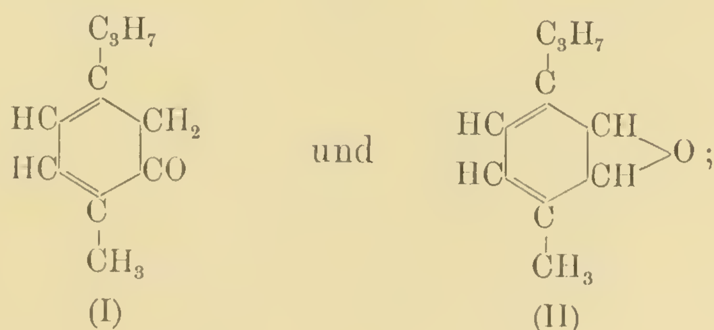
stellen Knoevenagel und Mottek (B. **37** [1904], 4464) und Mottek (Diss. Heidelberg **1902**) dar, indem sie 30 g Carvon und 22,6 g Cyanessigester allmählich mit 80 Tropfen Base versetzen usw.: Sdp. (in fast völligem Vakuum) 150—151°. Das Oxim $C_{15}H_{22}O_3N_2$ schmilzt bei 119—121°. Die Dihydrocarvonylessigsäure $C_{12}H_{18}O_3$ bildet ein Öl und entsteht durch Verseifen des erwähnten Esters mit Soda.

Über die Verbindung von Carvon mit Cyanwasserstoff berichten Hann und Lapworth (Proc. **20**, 54; C. **1904**, I, 1082). Läßt man nach ihnen auf Carvon bei Gegenwart von KCN 1 Mol. HCN einwirken, so bildet sich ein Nitril $C_{10}H_{15}OCN$, das bei 93,5—94,5° schmilzt und bei der Verseifung zwei isomere ungesättigte Säuren von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O \cdot COOH$ gibt, von denen die eine bei 137°, die andere

bei 96—97° schmilzt. Außerdem wird aus dem Nitril ein Cyanhydrin $C_{10}H_{15}(OH)(CN)_2$ vom Smp. 106—108° erhalten, das beim Verseifen Säuren $C_{12}H_{17}O_3N$ und $C_{12}H_{16}O_4$ usw. liefert. Das Carvonnitril dürfte die Blausäure an die der Ketogruppe benachbart stehende doppelte Bindung angelagert enthalten, so daß die CN-Gruppe an C_6 steht.

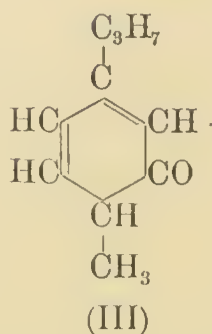
Identifizierung des Carvons. Durch fraktionierte Destillation scheidet man die von 225—235° siedenden Anteile der auf Carvon zu prüfenden Öle aus und daran kann sich direkt die Abscheidung durch die H_2S-Verbindung schließen; das Carvon zeichnet sich durch seinen ganz charakteristischen Kümmelgeruch aus; das Volumgewicht $d_{20/4} = 0{,}960$, sowie der Brechungsexponent $n_D = 1{,}50$ sind charakteristisch. Chemisch ist das Carvon zu charakterisieren durch die bei 72—73° schmelzenden aktiven Oxime, sowie durch das i-Oxim vom Smp. 93°. Sehr charakteristisch ist die seit langem bekannte Schwefelwasserstoffverbindung $(C_{10}H_{16}O)_2 \cdot H_2S$, Smp. 224—225°, für deren Darstellung oben verschiedene Vorschriften angegeben worden sind. Das Semicarbazon des d- und l-Carvons schmilzt bei 162—163°, das des i-Carvons bei 154—156°. Das Phenylhydrazon des Carvons schmilzt bei 109—110°.

Die **Konstitution des Carvons** wurde, was die Bruttoformel $C_{10}H_{14}O$ betrifft, mit zuerst von Gerhardt (vgl. oben) als dem Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ isomer hingestellt. Über die Natur des Sauerstoffatoms, sowie über die genauere Anordnung der Kohlenstoffatome im Carvon war man sich im Jahre 1872, wie oben erwähnt, durchaus nicht einig; ein Teil der Chemiker nahm wohl an, daß dem Carvon eine cyklische Konstitution zukomme, jedoch war diese Annahme noch nicht unbestritten; auch über die Natur des Sauerstoffatoms, ob Aldehyd-, Keton- oder Oxydsauerstoff, war man sich noch nicht im klaren. Erst zu Beginn der nächsten Periode 1872—1887 kam mehr Licht in die Konstitution des Carvacrols und damit auch des Carvons, als die Konstitution des ersteren bis auf die C_3H_7-Gruppe aufgeklärt wurde. Kekulé (B. **6**, 933) brachte für das Carvon folgende zwei Formeln in Vorschlag:



K. gab aber der Oxydformel den Vorzug.

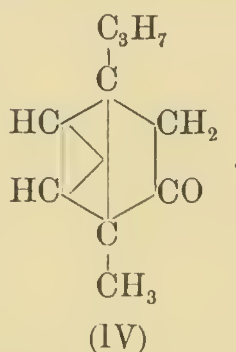
Goldschmidt (B. **17** [1884], 1577) entschied sich für Formel I, da das Carvon ein Oxim liefert. Es ist jedoch zu bemerken, daß diese Formel der optischen Aktivität des Carvons nicht Rechnung trägt. Aus diesem Grunde kommt Goldschmidt (B. **20** [1887], 490) zu der Meinung, daß dem Carvon folgende Konstitution:



(III)

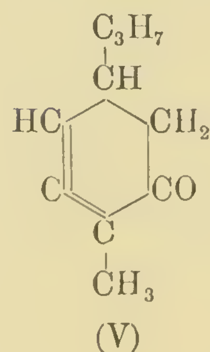
zukommen müsse und daß das Carvon die „sekundäre Form des Carvacrols“ sei.

Claus (J. pr. II, **39** [1889], 356) schlägt für das Carvon gemäß seiner Anschauung über das Benzol die Formel vor:

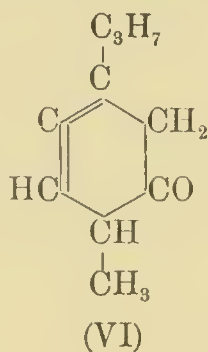


(IV)

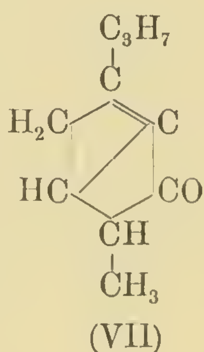
Reychler (Bl. III, **7**, 36) bespricht die möglichen Formeln für das Carvon, je nachdem man für das Limonen eine Bindung in Betracht zieht. Außer der bereits erwähnten Formel III stellt R. folgende Formeln als für das Carvon möglich auf:



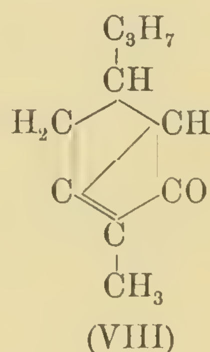
(V)



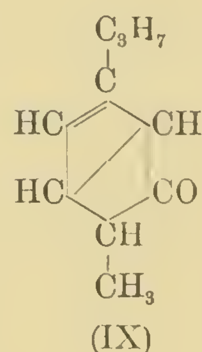
(VI)



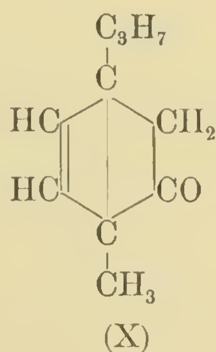
(VII)



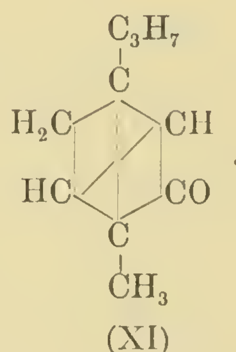
(VIII)



(IX)



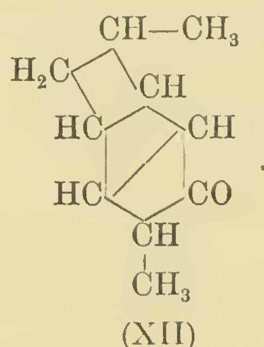
(X)



(XI)

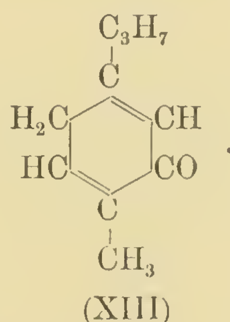
Aus den Ausführungen Reychlers im Jahre 1892 erkennt man, wie wenig man selbst noch um diese Zeit davon überzeugt war, daß das Carvon nur monocyklisch sei. Alle chemischen Gründe, die vorgebracht waren, um zwei doppelte Bindungen im Carvonmolekül nachzuweisen,

erschienen noch nicht hinreichend genug, aber auch die Molekularrefraktion vermochte noch nicht zu überzeugen, da man noch nicht von ihrem Werte überzeugt war, so daß R. sagte: „Malgré mon respect pour les beaux travaux de Brühl, j'estime que le pouvoir réfringent ne suffit pas à lui seul pour nous guider dans le choix d'une structure pour la molécule du carvol.“ Und doch ist es die Molekularrefraktion, welche gerade in diesem Falle keinen Zweifel darüber läßt, daß wir es mit einem monocyklisch, zweifach ungesättigten Keton zu tun haben. — Collie (B. **25**, 1115) glaubt, daß dem Carvon eine vollkommen gesättigte Struktur zukomme und schlägt demnach folgende Konstitutionsformel vor:



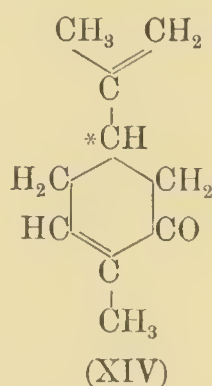
(XII)

v. Baeyer (B. **27** [1894], 814) glaubt für das Carvon folgende Formel aufstellen zu können:



(XIII)

Wagner (B. **27**, 2270) stützt sich auf die Ergebnisse, die Best bei der Oxydation des Carvons erhielt und stellte für dieses Keton die Formel:



(XIV)

auf. Jedoch brachte W. keinen Beweis für diese Formel bei; auch war man weit entfernt, sie als richtig anzunehmen, wie z. B. die Auslassungen Wallachs (B. **28** [1895], 32) ergeben, da andere Formeln die glatteste und wichtigste Umwandlung des Carvons, nämlich diejenige in Carvacrol, besser erklären; ja, die Wagnersche Formel erkläre diesen glatten Übergang schwerlich.

Die Untersuchungen TIEMANNS und SEMMLERS über das Dihydrocarveol (B. **28**, 2147) machten den Zweifeln über die Konstitution des Carvons ein Ende, da diese Forscher zeigten, daß das Dihydrocarveol eine Isopropenylgruppe enthalten müsse; durch Abbau wurde die Formel XIV für das Carvon bestätigt.

Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Carvons muß gefolgert werden, daß die richtige Carvonformel 1. ein zweifach ungesättigtes, monocyklisches Keton darstellen muß; zu dieser Annahme zwingen die Molekularrefraktion und die Oximbildung; 2. das Carvon muß ein hydriertes Keton sein, das sich vom p-Cymol ableitet und die Ketogruppe muß neben der Methylgruppe stehen; diese Annahme muß wegen des glatten Übergangs in Carvacrol gemacht werden; 3. eine doppelte Bindung muß im Kern neben der Ketogruppe stehen; dieses Postulat wird durch die leichte Reduzierbarkeit mittels Na und Alkohol zu Dihydrocarveol bedingt; 4. diese doppelte Bindung muß sich zwischen C_6 und C_1 befinden, da sich sonst nach BEST nicht Terpenylsäure bilden könnte; 5. es muß eine Isopropenylgruppe vorhanden sein, wie aus der Aboxydation des Dihydrocarveols hervorgeht; 6. das Carvonmolekül muß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Gegen Punkt 6 verstoßen die Formeln I, II und XIII, gegen Punkt 1 die Formeln IV, VII, VIII, IX, X, XI und XII, da sie bicyklisch sind, die Formeln III, V und VI enthalten, wie auch die übrigen Formeln, keine doppelte Bindung in der Seitenkette, so daß nach allen diesen Überlegungen nur Formel XIV übrigbleibt. Auch existiert keine zweite Formel, die allen Anforderungen und Übergängen so gerecht wird wie diese. Was die Umlagerung des Carvons in Carvacrol anbetrifft, wobei eine Wanderung der doppelten Bindung aus der Seitenkette in den Kern stattfindet, so müssen wir im Auge behalten, daß diese Reaktion in saurer Lösung vor sich geht, wobei derartige Verschiebungen mit der größten Leichtigkeit eintreten können.

Zur **Geschichte des Carvons**, die ausführlich bereits eingangs und bei der Mitteilung über die Konstitution besprochen wurde, ist hinzuzufügen, daß das Carvon als echter Typus eines hydrierten ungesättigten Ketons in seiner Natur als Keton erst in den sechziger Jahren erkannt werden konnte, einem Zeitabschnitte, in dem man die Ketone als besondere Klasse sonderte. Aber es dauerte bis zum Jahre 1884, bis GOLDSCHMIDT durch Darstellung des Oxims die Ketonatur außer allem Zweifel setzte. Lange bestanden noch Zweifel über die monocyklische oder bicyklische Natur des Carvons, trotzdem durch die Molekularrefraktion 1888 nachgewiesen worden war, daß das Carvon nur ein zweifach ungesättigtes Molekül sein kann. Wie die Menthonreihe durch Feststellung der Konstitution des Pulegons im Jahre 1892 ihre Erledigung fand, so gilt die Konstitution der Carvonreihe im Jahre 1895 als sicher aufgeklärt durch die Untersuchungen TIEMANNS und SEMMLERS. Zahlreich sind die Derivate des Carvons, die man namentlich in dem letzten Zeitabschnitt, 1887 bis zur Gegenwart, dargestellt hat; gerade durch das Studium dieser Verbindungen konnte

man Reaktionen kennen lernen, die für die allgemeine Chemie von der größten Wichtigkeit geworden sind.

Die **praktische Anwendung** einiger ätherischer Öle beruht auf der Anwesenheit des Carvons in ihnen; aber vielfach wendet man anstatt der Rohöle das reine Carvon an, da namentlich die Löslichkeit dieses Ketons im verdünnten Alkohol größer ist als diejenige der Rohöle, indem die in den Ölen gleichzeitig anwesenden Terpene, Sesquiterpene usw. in diesem Lösungsmittel weniger löslich sind, ein Umstand, der namentlich in der Likörfabrikation eine große Rolle spielt.

Siehe Tabelle Carvon S. 744 und 745.

---

301. Keton im Patschuliöl.

Sch. u. Co. (Sch. **1904**, I, 73) haben im Patschuliöl in der Fraktion vom $Sdp._4 = 54—95^0$ einen kümmelartig riechenden Körper aufgefunden, welcher ein Semicarbazon vom Smp. $134—135^0$ gab; wegen der geringen Mengen des Ketons, die in der Fraktion enthalten waren, konnten weitere Angaben nicht gemacht werden.

II. Hydriert-cyklische Ketone mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen.

Ketone $C_nH_{2n-6}O$.

Zu dieser Gruppe gehören zwei Ketone $C_{11}H_{16}O$, das Santalon und das Jasmon, ferner ein Keton mit 13 Kohlenstoffatomen, nämlich das Iron $C_{13}H_{20}O$, sowie schließlich ein Keton $C_{15}H_{24}O$ im Porschöl. An das Iron scheinen sich noch zwei weniger wichtige Ketone anzuschließen, nämlich ev. eins im Patschuliöl und ein solches im Ylang-Ylangöl. Jedoch ist es sicher, daß in den ätherischen Ölen noch mehr Ketone als die angeführten existieren, die im Molekül eine höhere Anzahl von Kohlenstoffatomen als zehn besitzen; doch hat zweifellos die Schwierigkeit, mit der solche Ketone zu isolieren sind, da sie häufig auch nur in geringen Mengen vorkommen dürften, es bisher verhindert, daß man weitere Ketone isoliert hat.

---

302. Santalon $C_{11}H_{16}O$.

Vorkommen usw. Müller (Ar. **238** [1900], 366) fand im ostindischen Sandelholzöl außer den Santalolen, dem Santen, der Teresantalsäure usw. auch ein Keton „Santalon" $C_{11}H_{16}O$. Das letztere zeigte in reinem Zustande $Sdp._{15} = 88—89^0$, Sdp. $214—215^0$, $d_{15} = 0{,}9906$ $\alpha_D = -62^0$.

Chem. Eig. des Santalons. Das Oxim $C_{11}H_{16}:NOH$ schmilzt bei 74,5—75,5°, das Semicarbazon $C_{11}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bei 175°.

Über die **Konstitution des Santalons** finden sich keine weiteren Angaben; auffallend ist das sehr hohe Volumgewicht, wodurch das Santalon in die Nähe der Santalole gerückt wird.

Außer dem Santalon findet Müller im ostindischen Sandelöl ein zweites Keton, das ein Semicarbazon vom Smp. 224° liefert.

---

303. Jasmon $C_{11}H_{16}O$.

Vorkommen usw. Hesse (B. **32** [1899], 2617) findet gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung des ätherischen Jasminblütenöls eine Anzahl der verschiedensten Verbindungen auf, welche alle mehr oder weniger dazu beitragen, den charakteristischen Jasmingeruch hervorzurufen. Die Zusammensetzung des ätherischen Jasminblütenöls wird von H. auf Grund seiner Untersuchung folgendermaßen angegeben:

3 %	Jasmon $C_{11}H_{16}O$
2,5 %	Indol C_8H_7O
0,5 %	Anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_2N$
65,0 %	Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$
7,5 %	Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2$
6,0 %	Benzylalkohol C_7H_8O
15,5 %	Linalool $C_{10}H_{18}O$
100,0 %	

Die drei Verbindungen Indol, Anthranilsäuremethylester und Jasmon sind die wesentlichen Bestandteile des Jasminriechstoffes, indem sie zusammen mit den übrigen den charakteristischen Jasminblütengeruch hervorrufen. — Durch Destillation des verseiften Jasminblütenöls im Vakuum wurde eine Fraktion vom $Sdp._5 = 105—107°$ erhalten, $d_{15} = 0,958$; bei der fraktionierten Destillation von 25 g dieser Fraktion gingen unter Atmosphärendruck über: 1. bis 253° = 1,8 g, 2. 253—255° = 6,8 g, 3. 255—255,5° = 2,0 g, 4. 255,5—257° = 6,3 g, 5. 257—257,5° = 3,5 g, 6. 257,5—260° = 3,6 g, 7. Rückstand 1,0 g, zusammen 25 g.

Physik. Eig. des Jasmons. Durch Regenerierung aus dem Oxim wurde Jasmon erhalten mit Sdp. 257—258° und $d_{15} = 0,945$. Das Jasmon besitzt einen äußerst intensiven und haftenden, angenehmen Jasmingeruch, der besonders in verd. Lösungen hervortritt.

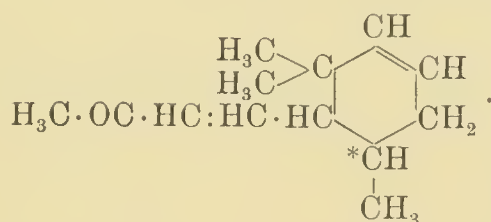
Chem. Eig. des Jasmons. Es gelang Hesse aus bestimmten Fraktionen (vgl. Originalarbeit) des Jasminblütenöls durch Oximierung ein Oxim $C_{11}H_{17}ON$ abzuscheiden; feine Nadeln Smp. 45°, mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das rohe Jasmonsemicarbazon schmolz von 200—204°; es stellte wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Semicarbazone dar, denn durch einmaliges Umkristallisieren wurde ein Semicarbazon vom Smp. 204

bis 206° erhalten, aus der Mutterlauge jedoch ein solches vom Smp. 199 bis 201°.

Außer im Jasminblütenöl kommt im Neroliextraktöl ein Keton vor, welches nach SCH. u. Co. (SCH. **1903**, I, 56; **1903**, II, 56) ev. Jasmon ist. Es wurde ein Semicarbazon vom Smp. 204—205° erhalten, jedoch stimmten die Analysen nicht genügend, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß ein anderes Keton vorliegt, wenn auch Sdp. usw. mit dem des Jasmons übereinstimmt.

---

304. Iron $C_{13}H_{20}O$ =



Vorkommen, Isolierung. Gewöhnlich haben wir es bei den hydriertcyklischen Verbindungen, soweit sie als Bestandteile ätherischer Öle vorkommen, mit Molekülen zu tun, die 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Wir sahen jedoch, daß sich in dem ostindischen Sandelholz- und im Jasminblütenöl Bestandteile finden, deren Molekül 11 Kohlenstoffatome enthält. Das Aroma der Veilchenwurzel (*Iris florentina, germanica* und *pallida*) wird hauptsächlich durch ein Keton $C_{13}H_{20}O$ hervorgerufen, das ebenfalls mehr als 10 Kohlenstoffatome enthält. Dieses Keton wurde von TIEMANN und KRÜGER (B. **26** [1893], 2675) „Iron" genannt; vgl. auch HAARMANN und REIMER, D. R. P. 72840, FRDL. III, 888. Das Iron stellt den charakteristischen Riechstoff der Veilchenwurzel und der Veilchen dar, wahrscheinlich findet es sich aber noch in vielen anderen ätherischen Ölen (vgl. das Cassieblütenöl (*Acacia Farnesiana*) bei SCH. **1901**, I, 16; **1903**, II, 17). Das Iron gehört zum Typus derjenigen Verbindungen, welche das Aroma einer Pflanze fast allein ausmachen, oder wo dieses doch wenigstens so charakteristisch ist, daß die übrigen Bestandteile des Öles für den Geruch weniger in Betracht kommen. Das Iron unterscheidet sich chemisch von dem synthetisch dargestellten α- und β-Jonon durch die andere Lage der doppelten Bindung im Ringe.

T. und K. (a. a. O.) gingen in der Fabrik von HAARMANN und REIMER, Holzminden, bzw. DE LAIRE u. Comp., Paris, an die Aufgabe das riechende Prinzip der Veilchen bzw. der Veilchenwurzel zu isolieren und es ev. synthetisch darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Veilchenwurzel gepulvert, mit org. Lösungsmittel extrahiert und der beim Eindunsten der Auszüge hinterbleibende Extrakt mit Wasserdämpfen abgetrieben. Über die nicht oder schwer flüchtigen Bestandteile dieses Extraktes vgl. die Originalarbeit. Die mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandteile enthielten

Myristinsäure (ca. 85 %), Myristinsäuremethyläther, ferner Ölsäure und einen Ester derselben, Ölsäurealdehyd und das für das Aroma der Veilchen besonders in Frage kommende Iron $C_{13}H_{20}O$. Letzteres geht bei der Wasserdampfdestillation am leichtesten über. — Zur Reinigung des Irons bedienten sich T. und K. des Oxims bzw. des Phenylhydrazons, Verbindungen, aus denen das Iron regeneriert werden kann. — Über die Reindarstellung des Irons vgl. auch Haarmann u. Reimer (C. **1894**, I,806). — Zur quantitativen Bestimmung des Irons benutzten T. und K. (B. **28**, 1757) das Iron-p-bromphenylhydrazon.

T. (B. **31** [1898], 808) berichtet über „die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geranial-)Reihe“ und betont die Beziehung des Irons zum *α*- und *β*-Jonon (Formel für Iron s. oben):

```
                          CH2                                  CH2
         H3C\        /       \                H3C\        /       \
         H3C/ >C              CH2             H3C/ >C              CH2
                   |           |                         |           |
H3C·OC·HC:CH·HC           CH       H3C·OC·HC:HC·C           CH2
                    \       //                            \\       /
                         C                                     C
                         |                                     |
                        CH3                                   CH3
                  α-Jonon                               β-Jonon
```

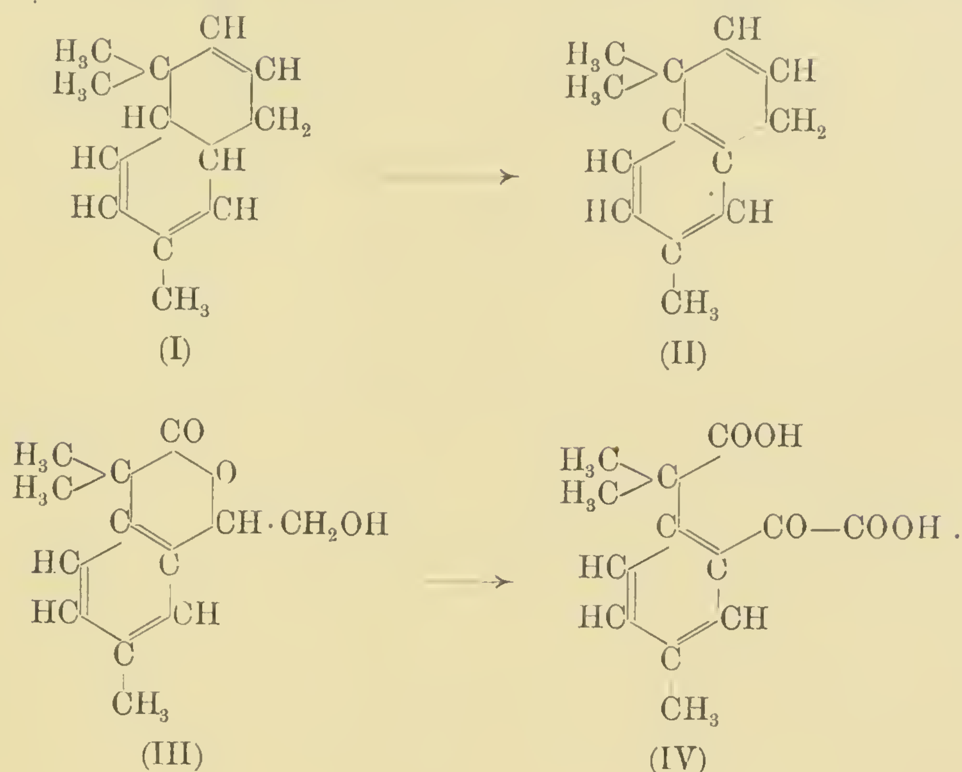
T. erwähnt, daß das Iron in keiner Beziehung zu dem Glycosid Iridin stehe und daß die Entstehung dieses Ketons in der Pflanze bisher unaufgeklärt sei.

Über die prozentuale Menge geben T. und K. (B. **26**, 2681) an, daß 100 kg Iriswurzel ungefähr 8—9 g Iron bzw. 30 g Iron enthielten.

Physik. Eig. des Irons. T. und K. (a. a. O., S. 2680): $Sdp._{16} = 144^0$, $d_{20} = 0{,}939$, $n_D = 1{,}50113$, M. R. = 60,24 (ber. für ein Keton $C_{13}H_{20}O|^{\overline{2}}$ = 59,54), es dreht rechts, und zwar in einer 1 dcm langen Schicht = + 40° und riecht im nicht verdünnten Zustande anscheinend völlig verschieden von Veilchen; der Geruch der letzteren tritt aber hervor, wenn Iron mit einer großen Menge Alkohol verdünnt wird und man das Lösungsmittel an der Luft verdunsten läßt, jedoch stumpft der Geruchssinn sehr schnell dagegen ab.

Chem. Eig. des Irons. Die aus den physikalischen Konstanten gefundene Molekularrefraktion des Irons ergibt zwar ein Plus von ca. 0,7, jedoch müssen wir bedenken, daß neben der Ketogruppe eine doppelte Bindung steht, daß die Dispersion eines derartigen Ketons alsdann erfahrungsgemäß eine große ist, und daß mithin auch die Molekularrefraktion ein starkes Inkrement gibt. Daher können wir, wenn wir diese Verhältnisse in Betracht ziehen, schon aus der Molekularrefraktion folgern, daß das Iron ein monocyklisches, zweifach ungesättigtes Molekül ist; mit dieser Annahme stehen auch die chemischen Reaktionen vollkommen im Einklang. Obwohl das Iron mit dem *α*- und *β*-Jonon große Ähnlichkeit besitzt (vgl. diese Bd. I unter Citral), so weisen die chemischen Reaktionen der drei Moleküle bei mancher Gleichheit doch wesentliche Unterschiede auf, die durch die verschiedene Lage der doppelten Bindung im Ringe bedingt sind.

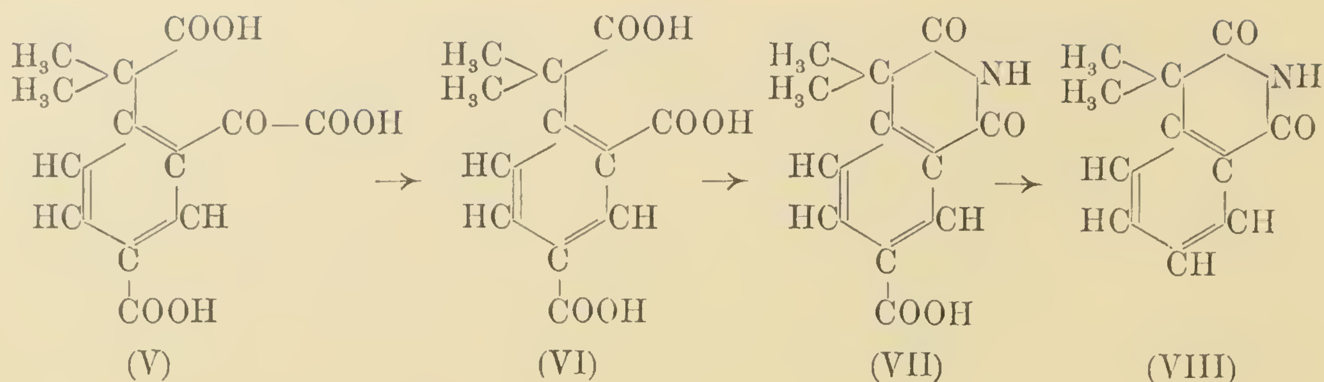
Wasserabspaltung aus dem Iron; Iren (I) und seine Derivate:



T. und K. (B. **26**, 2682) erhitzen 30 Tl. Iron, 100 Tl. Jodwasserstoffsäure ($d = 1{,}7$), 75 Tl. Wasser und 2,3 Tl. amorphen Phosphor zum Sieden am Rückflußkühler. Das entstandene Iren $C_{13}H_{18}$ zeigt: Sdp.$_9$ = 113—115°, $d_{20} = 0{,}9402$, $n_D = 1{,}5274$, M. R. = 56,93 (ber. für $C_{13}H_{18}|^{\overline{3}}$ = 56,52). Bei den Abbauprodukten ist zu bemerken, daß das Iren bei der Oxydation zunächst in einen hypothetischen Kohlenwasserstoff, in das Dehydroiren (II) $C_{13}H_{16}$, übergeht; bei diesem Übergang ist der eine der beiden hydrierten Benzolkerne des Irens, das ebenso wie das entstehende Dehydroiren einen hydrierten Naphtalinabkömmling darstellt, in einen Benzolring umgewandelt worden. Dieses Dehydroiren hat sich aber bisher nicht isolieren lassen, sondern bei der Oxydation, während welcher es entsteht, greift das Oxydationsmittel sofort die eine doppelte Bindung an und es bildet sich das

Dehydroirenoxylakton (III) $C_{13}H_{16}O_3$ (Trioxydehydroiren. T. und K., B. **26**, 2683 und T., B. **31**, 809). Führt man die Oxydation des Irens nicht unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln aus, so erhält man nach T. und K. wechselnde Mengen von Ameisen-, Essig-, Brenztrauben-, Isobutter- und wahrscheinlich auch Isovaleriansäure, so daß das Iren weitgehend zertrümmert erscheint. Oxydiert man dagegen Iren in Eisessiglösung vorsichtig mit CrO_3, so erhält man das erwähnte Dehydroirenoxylakton: Smp. 154—155°. — Löst man das Dehydroirenoxylakton in heißer Sodalösung und oxydiert mit $KMnO_4$-Lösung, so daß auf 1 Mol. Lakton 3 Atome O kommen, so erhält man die Iregenondicarbonsäure $C_{13}H_{14}O_5$ (IV), Smp. 227°.

Durch weitere Oxydation dieser zweibasischen α-Ketosäure, wobei eine Methyl- zur Carboxylgruppe oxydiert wird, entsteht die Iregenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$ (V); diese kristallisiert mit Kristallwasser, ver-



liert letzteres bei 110° und schmilzt alsdann bei 227°; ihr Trimethylester $C_{10}H_9O(CO_2CH_3)_3$ schmilzt bei 127—128°. — Oxydiert man die zuletzt erwähnte Tricarbonsäure weiter oder wendet man von Hause aus mehr Oxydationsmittel an, so erhält man die

Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (VI); diese verliert gegen 150° Wasser und geht in das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_5$ vom Smp. 214° über. Der Trimethylester der Joniregentricarbonsäure $C_9H_9(CO_2CH_3)_3$ schmilzt bei 93°. Das Ammoniumsalz der Joniregentricarbonsäure wird als weiße Kristallmasse erhalten, wenn die Auflösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft wird. Unterwirft man das Ammoniumsalz der trocknen Destillation im Kohlensäurestrome, so geht es in die entsprechende Imidsäure $C_{12}H_{11}O_4N$ (VII) über; diese schmilzt und siedet über 300°. Das Imid enthält noch eine Carboxylgruppe und liefert daher ein Silbersalz; letzteres gibt bei der trocknen Destillation im Kohlensäurestrom unter CO_2-Abspaltung das Imid der Dimethylhomophtalsäure (VIII) vom Smp. 118°.

Das Iren liefert demnach Oxydationsprodukte, wie sie später auch bei der Oxydation des Jonens (vgl. Bd. I unter Citral) gewonnen wurden, d. h. von der Jonerigentricarbonsäure inkl. ab; bis zu dieser Säure sind die Oxydationsprodukte des Jonens verschieden, ein Umstand, der eben von der verschiedenen Lage der doppelten Bindung im Ringe abhängt.

Das Oxim des Irons $C_{13}H_{20}:NOH$ wurde von T. und K. (B. **26**, 2680) zuerst in öligem Zustande abgeschieden; erst nach sehr langem Stehen und bei starker Abkühlung gelang es daraus, ein festes Oxim vom Smp. 121,5° zu gewinnen. Das Ironoxim läßt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht in ein Nitril überführen; bei der Einwirkung stärkerer Mineralsäuren erfolgt nach der Beckmannschen Reaktion die Bildung einer Base.

Das Phenylhydrazon des Irons $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (a. a. O., S. 2681) bildet ein gelbbraunes Öl; dagegen liefert die p-Hydrazinbenzoësäure mit Iron festes, sehr beständiges Kondensationsprodukt.

Das p-Bromphenylhydrazon des Irons $C_{13}H_{20}:N\cdot NH(1)C_6H_4Br(4)$ gewinnen T. und K. (B. **28**, 1757) vom Smp. 168—170°; diese Verbindung läßt sich zur quantitativen Bestimmung des Irons verwenden. Auch das Jonon liefert eine analoge Verbindung; über ihre Eigenschaften und ihre Verschiedenheit von der Ironverbindung vgl. in der Originalarbeit.

Das Ironsemicarbazon $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bildete ein Öl, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte (B. **28**, 1755).

Das Thiosemicarbazon $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ schmilzt nach CHUIT (C. **1904**, I, 281) bei 181°.

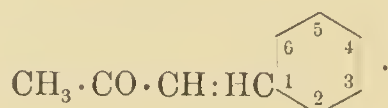
Das α-Jononthiosemicarbazon $C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ schmilzt nach demselben Forscher bei 121°, während das β-Jononthiosemicarbazon den Smp. 158° zeigt. Zur Trennung des α- und β-Jonons verwendet CHUIT die Bisulfitdoppelverbindungen usw. Nach DE LAIRE u. Co. (Revue générale de Chim. pure et appl. **6**, 471: C. **1904**, I, 282) bietet diese Trennungsmethode gegenüber der TIEMANNschen (Auskristallisation der α-Jononnatriumbisulfitverbindung durch Abkühlen usw.) keine Vorteile (vgl. Originalarbeiten).

Das Isoiron $C_{13}H_{20}O$, Sdp.$_{20}$ = 140—150°, d_{20} = 0,93 isolieren HAARMANN und REIMER, Holzminden (C. **1901**, I, 1219) aus dem Kostuswurzelöl. Mit p-Bromphenylhydrazin liefert es ein Kondensationsprodukt vom Smp. 161—163°.

Identifizierung des Irons. Durch fraktionierte Destillation reichert man das Iron in den unter einem Druck von 16 mm von 140—150° siedenden Anteilen an und bestimmt die physikalischen Konstanten. Als charakteristische chemische Verbindung ist besonders das Iron-p-Bromphenylhydrazon vom Smp. 168—170° anzusehen; über die entsprechenden Jononverbindungen vgl. wiederum dieses Bd. I unter Citral. Iron ist im Gegensatz zum Jonon optisch aktiv. Das sehr schwer fest werdende Ironoxim schmilzt bei 121,5°. Charakteristisch für das Iron ist ferner die äußerst leichte Wasserabspaltung durch Jodwasserstoffsäure unter Bildung des Irens.

Zur **Konstitution des Irons** ist zu bemerken, daß die Bruttoformel des Irons von T. und K. unter anderem durch Analysen des Oxims und des p-Bromphenylhydrazons kontrolliert wurde. Die Ketonnatur des Irons folgt aus dem oben erwähnten Verhalten des Oxims, daß es kein Nitril liefert usw.; ferner ist aus dem Verhalten gegen alkalische Bromlösung, wobei sofort Bromoform abgespalten und eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$ gebildet wird, die jedoch sehr schwer halogenfrei zu erhalten ist, zu folgern, daß ein Methylketon vorliegt. Daß das Methylketon ein monocyklisches sein muß, ergibt sich aus der Molekularrefraktion; ferner sind alle diese Schlüsse auch aus der Synthese des äußerst nahe verwandten Jonons zu folgern. Die weitere Konstitution des Irons folgt aus seiner Umwandlungsfähigkeit in Iren und aus dessen Oxydationsprodukten. Durch Oxydation des Irens entsteht zunächst das hypothetische Dehydroiren, welches zweifellos einen Benzolring enthalten muß, da es sich in das Dimethylhomophtalimid umwandeln läßt. Aus der Aboxydation des hypothetischen Dehydroirens ergibt sich ferner, daß die eine der beiden doppelten Bindungen ursprünglich im Kern gewesen sein muß, da sonst von Hause aus bei der Bildung des Irens mindestens ein Benzolring hätte entstehen müssen, was aber nicht der Fall ist; dieser Benzolring im hypothetischen Dehydroiren entsteht vielmehr erst bei der Oxydation des Irens. Aus der Bildung der Dimethylhomophtalsäure folgt ferner, daß im Iron eine Gruppe

$C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ vorhanden sein muß, sowie weiter, daß im Iron ein Sechsring vorliegen muß, da aus der Iregenondicarbonsäure, die eine Ketosäure ist, eine Tricarbonsäure gebildet wird. Da nun ferner im Dehydroiren eine Methylgruppe im Benzolkern vorhanden ist, die nur von der $COCH_3$-Gruppe herrühren kann, so muß im Sechsring außer der Dimethylgruppe noch eine Methylgruppe im Iron vorhanden gewesen sein, welche sich am Ringschluß bei der Bildung des Irens beteiligt. Also kann in der Seitenkette des Irons nur die Gruppe $-CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ stehen. Wir haben demnach das Skelett feststehend:



Die Stellung der Methyl- und der Dimethylgruppe im Sechsring ergibt sich einfach aus der Überlegung, daß die Methylgruppe zu C_1 nur in o-Stellung stehen kann, da sonst kein Schluß zum Sechsring mit der CO-Gruppe statthaben könnte. Die Dimethylgruppe muß sich ebenfalls in o-Stellung zu C_1 befinden, da sonst die Bildung der dimethylierten Homophtalsäure aus dem Iren nicht erklärt werden kann. Es erübrigt noch die Lage der doppelten Bindung im Kern zu bestimmen. Sie ergibt sich ebenfalls aus den oben erwähnten Oxydationsprodukten, sowie aus dem Vergleich mit den Oxydationsprodukten des Jonens. — Die eingangs erwähnte Formel des Irons trägt auch der optischen Aktivität Rechnung, ferner können alle Oxydationsprodukte und Derivate aus ihr erklärt werden. Die Synthese des nahe verwandten α- und β-Jonons dient der Ironformel ebenfalls zur Stütze.

Die **Geschichte des Irons** gehört vollkommen dem letzten Zeitabschnitt, 1887—1901 an. Die Gewinnung des Irons war nur möglich mit Hilfe einer auf diesem Gebiete weit vorgeschrittenen Industrie. Um 1 g Iron zu gewinnen, sind immerhin ca. 15 kg Veilchenwurzeln je nach dem Gehalt der letzteren an Iron nötig. Gewaltige Schwierigkeiten waren zu überwinden, um aus dem Extrakt der Veilchenwurzeln das Iron abzutrennen. Nicht minder schwierig war der Abbau und die Feststellung der Konstitution des Irons; zweifellos haben wir in der Erforschung des Irons einen der größten Fortschritte auf dem Gebiet der ätherischen Öle zu verzeichnen.

Zur **Verwendung des Irons** ist zu bemerken, daß es in allen Zweigen der Parfümerieindustrie mit den Jononen zusammen in großem Maßstabe gebraucht wird.

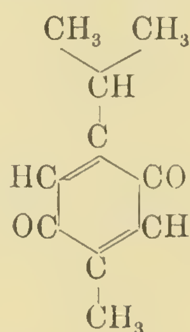
305. Keton $C_{15}H_{24}O$ im Porschöl.

Vorkommen, Isolierung usw. Lomidse (Farm. J. **42** [1903], 1037; Chem. Ztg. **27** [1903], 284), wies in einem ätherischen Öl, das er aus den Zweigspitzen des Sumpfporsches (*Ledum palustre* L.) gewonnen hatte,

nach, daß der von 282—286° siedende flüssige Anteil des Öles ein Keton der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ enthält. Der feste Anteil ist ein Alkohol vom Smp. 106° und Sdp. 281°.

D. Diketone.

306. Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$



Vorkommen, Isolierung usw. Sch. u. Co. (Sch. **1892**, I, 43) unterwerfen die Thujawurzeln, die Wurzeln von *Thuja orientalis* L., der Wasserdampfdestillation. „Dieselben lieferten 2,75 % eines intensiv braunen, fast undurchsichtigen ätherischen Öles mit ausgeprägtem Geruch nach Thymochinon. Das spez. Gewicht dieses Öles wurde mit 0,979 ermittelt.“ Weitere Versuche müssen entscheiden, ob dieses Öl wirklich Thymochinon enthält. — Im ätherischen Öl von *Thuja articulata* fand Grimal (C. r. **139** [1904], 927) Carvacrol, Thymohydrochinon und Thymochinon. — Das erste Chinon in einem ätherischen Öl wurde mit Sicherheit nachgewiesen von Brandel und Kremers (Pharm. Rev. **19** [1901], 200, 244), welche das ätherische Öl von *Monarda fistulosa* L. (wild bergamot oil) einer näheren Untersuchung unterwarfen. Schon vor 1901 waren von Oswald der Äthyläther des Hydrochinons im Sternanisöl und von Sigel der Dimethyläther des Thymohydrochinons im Arnicawurzelöl aufgefunden worden, dagegen ist das Thymochinon das in einem ätherischen Öl vorkommende Chinon, welches zuerst nachgewiesen wurde. Außer dem Thymochinon enthält das Öl von *Monarda fistulosa* auch das Hydrierungsprodukt, das Thymohydrochinon vom Smp. 140°. B. und K. sind der Ansicht, daß die dunkle Farbe des ätherischen Öles von *Monarda fistulosa* dem stark gefärbten Chinhydron, gebildet aus dem Thymochinon und dem Thymohydrochinon, verursacht werde. In einer späteren Arbeit kommen Beck und Brandel (Pharm. Rev. **21** [1903], 109) auf das Vorkommen des Thymochinons, Thymohydrochinons und Carvacrols in *Monarda fistulosa* zurück und auf die ev. durch das Chinhydron hervorgerufene dunkle Färbung des Öles. B. u. B. versuchen die Verteilung der einzelnen Substanzen in den Pflanzenteilen festzustellen. Die rote Blumenkrone, welche mit Drüsenhaaren besetzt ist, erscheint mit ätherischem Öle angefüllt, das nach Meinung von B. und B. eine Lösung von Thymochinhydron in Carvacrol darstellt. Aus 340 g trocknen Blättern wurden 9,24 g = 2,71 %

dunkelrotbraunes Öl vom Volumgew. 0,9586 erhalten; das Öl lieferte Carvacrolreaktion. Wurden dagegen Blätter ohne Stengel mit Wasserdampf destilliert, so resultierte ein strohgelbes, carvacrolhaltiges Öl, $d_{20} =$ 0,9241 und $\alpha_D = -0^0 9'$; dieses Öl dürfte wegen seiner hellgelben Farbe kein Thymochinhydron enthalten. B. und B. fassen das Thymochinon als Oxydationsprodukt des Carvacrols auf, so daß ersteres nicht in dem ätherischen Öl der Blätter vorhanden sein kann, da in diesen nur Reduktions- und Kondensationsprozesse vor sich gehen, indem CO_2 und H_2O in Kohlehydrate umgewandelt werden.

Rabak (Pharm. Rev. **22** [1904], 190) zeigt, daß das im ätherischen Öl von *Monarda fistulosa* neben Thymohydrochinon vorkommende Thymochinon durch die Anwesenheit eines oxydierenden Ferments gebildet wird, das von R. isoliert wurde. R. wies nach, daß die Oxydase auf das Hydrothymochinon unter Abscheidung dunkler Kristalle einwirkt, die sich allmählich in die gelben Kristalle des Thymochinons verwandeln, wobei wohl zunächst Thymochinhydron gebildet wird, das bei weiterer Einwirkung der Oxydase Thymochinon gibt. Mit Hydrochinon konnte auf analoge Weise durch das Ferment Chinhydron gewonnen werden, aber kein Chinon; ebenso wurde keine oxydierende Wirkung auf Carvacrol, Thymol, Cymol und Menthol bemerkt. — Swingle (Pharm. Rev. **22** [1904], 193) ist der Ansicht, daß das lösliche Ferment der *Monarda* spec. wahrscheinlich identisch sei mit der α-Katalase von Loew (Unit. Stat. Dept. of Agric. Rep. Nr. **68**, 7).

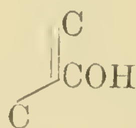
Physik. Eig. des Thymochinons. Das Thymochinon bildet gelbe Tafeln vom Smp. 45,5° und Sdp. 232°.

Chem. Eig. des Thymochinons. Durch Reduktion geht das Thymochinon in Thymohydrochinon über. Das Thymochinonmonoxim $C_{10}H_{13} \cdot O_2N$ schmilzt bei 160—162°.

Die **Konstitution des Thymochinons** ergibt sich aus seiner Überführbarkeit in Hydrothymochinon.

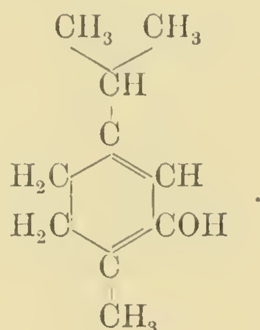
E. Hydrierte Phenole und ihre Derivate.

In nahem Zusammhange mit den Diketonen stehen einmal die noch höheren Ketone, wie Triketone, als auch diejenigen Verbindungen, welche wir als hydrierte Phenole auffassen können. Als hydriertes Phenol bezeichne ich alle diejenigen hydriert-cyklischen Verbindungen, welche die Gruppierung

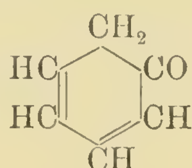


im Kern enthalten; diese Verbindungen haben die tertiäre OH-Gruppe mit den Phenolen gemeinsam, ebenso die doppelte und einfache Bindung, welche das Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt, besitzt. Be-

findet sich nur ein Sauerstoffatom im Molekül, so können wir diese Alkohole in vielen Fällen als die Enolform von Ketonen bezeichnen, so z. B. die Enolform des Carvenons

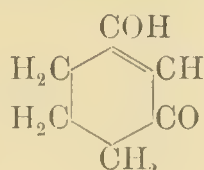


Es muß aber dahingestellt bleiben, ob derartige Enolformen der Ketone überhaupt bisher dargestellt sind; jedenfalls kennen wir keine Derivate, wie z. B. Ester derartiger Alkohole, die wir als hydrierte Phenole bezeichnen können. Auch das Phenol selbst scheint in seiner Ketoform



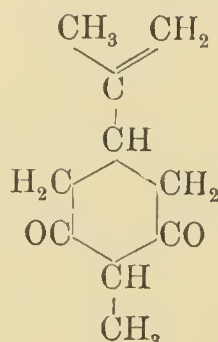
bisher nicht beständig zu sein, sondern geht sofort in das Benzolderivat über. Analoge Verhältnisse haben wir in der Carvonreihe kennen gelernt; solange beim Carvon die doppelte Bindung in der Seitenkette bleibt, findet die Umlagerung in das Carvacrol, also in den Benzoltypus, schwieriger statt, als wenn die doppelte Bindung ebenfalls im Kern steht. Das Carvacrol können wir rückwärts nicht wieder in das Carvon verwandeln, sondern wir kommen erst wieder zu einem hydrierten Benzolabkömmling, wenn wir das Wasserstoffatom in der p-Stellung ebenfalls durch OH ersetzen, wobei das Thymohydrochinon resultiert, das nun seinerseits in das Thymochinon, einen hydrierten Benzolabkömmling, umgelagert werden kann. Ferner existiert das Phloroglucin bekanntlich in seiner Triketoform.

Es fragt sich nun, ob überhaupt hydrierte Phenole bekannt, bzw. mit Sicherheit bisher nachgewiesen worden sind. Da die Enolform der Monoketone bisher nicht konstatiert worden ist, wäre es möglich, daß Enolformen der Diketone existieren. Wir unterscheiden in einem Sechsring o-, m- und p-Diketone. Wenn wir z. B. vom hydrierten Benzolkern ausgehen, so ist das o-Diketon noch unbekannt, dagegen kennt man das m-Diketon, das Dihydroresorcin (vgl. Merling, A. **278** [1894], 28), welches durch Reduktion des Resorcins erhalten wurde; es besitzt die Eigenschaften einer Säure, denn es reagiert sauer und zersetzt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien usw. Merling erklärt dies dadurch, daß das Dihydroresorcin in diesen Fällen in der Enolform

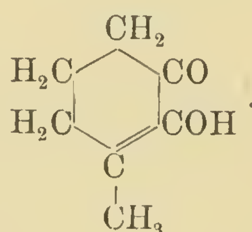


reagiere; jedoch liefere es ein Dioxim usw. Das p-Diketon wurde von HERRMANN (A. **211**, 311) dargestellt.

Homologe Cyklohexandione sind ebenfalls bekannt; so gewann HARRIES aus dem Oxaminocarvoxim das Diketon

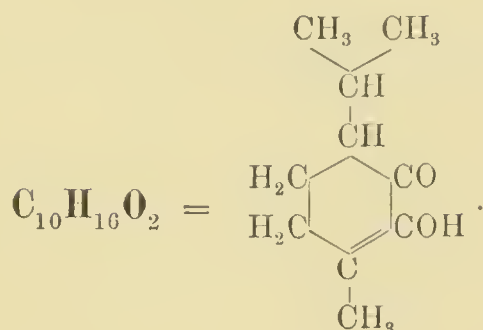


vom Smp. ca. 194°. Ferner erhielt H. (B. **35**, 1176) durch Oxydation von Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 die entsprechende Cykloketotriose, die beim Kochen mit 5 %iger Schwefelsäure eine Verbindung liefert, die er als Diketon bezeichnet; die Enolform des letzteren würde folgende sein:



Aber auch diese Verbindung liefert ein Diphenylhydrazon, so daß bisher ein Beweis für die Enolform durch keine einzige chemische Reaktion erbracht ist. — Dasselbe gilt von den Triketonen usw. — Die Verhältnisse liegen demnach so, daß nach den bisherigen Beobachtungen die Ketoformen die stabileren sein dürften. Die sauren Eigenschaften von Diketonen bzw. Triketonen lassen sich auch erklären, wenn man annimmt, daß die Ketogruppen benachbart stehende Wasserstoffatome so beeinflussen, daß sie durch Metalle ersetzbar sind, wie z. B. bereits im Kampfer, ferner in den Diketonen, die v. BAEYER (B. **29**, 28, 32) dargestellt hat; auch letztere Verbindungen geben Dioxime, sind 1, 3-Diketone und man nimmt an, daß das zwischen ihnen stehende H-Atom durch die beiden benachbarten CO-Gruppen saure Natur erlangt habe. Sehen wir demnach, wie man derartige Diketone wohl auf synthetischem Wege erhalten kann, sowohl 1, 2-Diketone, z. B. im Kampferchinon, ferner 1, 3- und 1, 4-Diketone usw., und wie die Enolform bisher in keinem einzigen Falle bisher mit Sicherheit nachgewiesen ist, so kommen in ätherischen Ölen Diketone, wie wir sahen, nur sehr selten vor, so z. B. das Diacetyl und das Thymochinon. Hydrierte Phenole sind auch hier bisher nicht erhalten und nachgewiesen worden.

307. Buccokampfer (Diosphenol)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Genus *Barosma* gehört zur Familie der Rutaceen und kommt in mehreren Arten in Südafrika am Kap der Guten Hoffnung in Strauchform vor; es handelt sich besonders um *Barosma betulina* Bartl., *B. crenata* L. und *B. serratifolia* Willd. Die Blätter dieser Arten werden Buccoblätter genannt und finden bei den Eingeborenen medizinische Anwendung; die ersten beiden Arten liefern die runden, die letzte Art die langen Buccoblätter. Brandes (Ar. **22** [1827], 229) stellte im Jahre 1827 das ätherische Öl der Buccoblätter dar. — Sch. u. Co. (Sch. **1891**, I, 6) berichten, daß die im Handel vorkommenden Buccoblätter sich sehr stark in bezug auf den Ölgehalt unterscheiden. „1. Lange Buccoblätter, ausschließlich Blätter von *Barosma serratifolia* Willd. gaben 1% ätherisches Öl vom spez. Gew. 0,944, welches selbst bei starker Winterkälte nur sehr wenig kristallinisches Diosphenol (Buccocamphor) ausschied. Auch durch Behandlung mit Lauge konnten dem Öle nur geringe Mengen dieses Körpers entzogen werden. 2. Runde Buccoblätter, fast durchweg Blätter von *Barosma betulina* Bartl. Die Ölausbeute betrug 2%. Schon bei gewöhnlicher Temperatur war das Öl fast ganz mit Kristallen von Diosphenol durchsetzt.“ — Vgl. auch Umney (Pharm. Journ. London III, **25** [1895], 796).

Die erste wissenschaftliche Untersuchung des Öles rührt von Flückiger (Pharm. Journ. London III, **11** [1880], 174, 219; J. **1880**, 1081) her. Er bezeichnet den kristallisierten Bestandteil des Öles, den er zu $C_{14}H_{22}O_3$ zusammengesetzt glaubte, als Diosphenol (genannt nach dem Genus *Diosma*). Fl. gibt an, daß die zwischen 205 und 210° siedende Fraktion des Buccoöls nach Pfefferminze riecht, optisch aktiv ist und die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ besitzt.

Spica (G. **15**, 195; J. **1885**, 1821) untersuchte ebenfalls das Buccoöl, das nach seinen Angaben hauptsächlich zwischen 200 und 235° destilliert. Durch Kalilauge konnte er das Öl in zwei Bestandteile zerlegen; der unlösliche war flüssig und wurde Diosmelaeopten genannt; er siedete hauptsächlich bei 204—206° und besaß die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$; mit Natrium behandelt lieferte er ein von 230—232° siedendes Öl, das die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ hatte und das Sp. Dioskampfer nannte. Den in Alkalilauge löslichen Anteil des Buccoöls bezeichnete Sp. als Diosstearopten; es verhalte sich wie ein Phenol, sei nach der Formel C_5H_8O

zusammengesetzt und wahrscheinlich identisch mit dem Diosphenol FLÜCKIGERS; es färbt sich mit Eisenchlorid grün, wie bereits FLÜCKIGER fand. SP. erklärte den Buccokampfer für einen Oxykampfer.

Über die kristallographischen Eigenschaften des Buccokampfers vgl. CATHREIN (GROTH, Z. für Kristall. **VI** [1881], 194).

SHIMOYAMA (Ar. **226**, 403; Chem. Ztg. **1888**, 167; J. **1888**, 2371) beschäftigte sich eingehend mit dem Diosphenol und gab ihm die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$. SH. stellte verschiedene Derivate des Diosphenols, so ein Methyl-, Äthyl-, Acetyldiosphenol, eine Sulfonsäure usw. dar; ferner erhielt er durch Erhitzen mit alkohol. Kali die Diolsäure $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$, den Diolalkohol $C_{10}H_{18}O_2$ usw. Jedoch hat sich, wie später gezeigt werden wird, herausgestellt, daß fast alle diese Derivate eine andere Zusammensetzung haben. SH. sprach den Buccokampfer als Aldehydphenol an, da er FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert.

KONDAKOW und BJALOBRCZESKI (J. pr. II, **54** [1896], 433) berichten über die Zusammensetzung des ätherischen Öles der Buccoblätter. K. und B. trennen den flüssigen von dem festen Bestandteil durch starkes Abkühlen und Absaugen. Sie stellen von dem festen Bestandteil ein Hydrazon und ein Oxim dar, ferner berichten sie über eine durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd erhaltene Säure. Der flüssige Anteil des Buccoöls bestehe aus zwei Substanzen, von denen die eine ein hydroaromatischer Kohlenwasserstoff sei, während die andere im Geruch an Menthon erinnere.

KONDAKOW und BACHTSCHIEW (J. pr. II, **63**, 49) untersuchen zunächst den Kohlenwasserstoff und finden ihn zu $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt; er ist ihrer Ansicht nach wahrscheinlich ein Gemisch von Dipenten und d-Limonen. Das Keton $C_{10}H_{18}O$ soll l-Menthon sein. Das Diosphenol wurde reduziert mit Jodwasserstoffsäure, Alkohol und Natrium usw. K. und B. schließen, daß das Diosphenol nach seinem Verhalten zu Jodwasserstoffsäure ein Hexahydrocymol sei, in welchem sich eine Hydroxyl- und eine Aldehydgruppe befinden, daß das in ihm enthaltene Hydroxyl die m-Stellung zur Methyl- und in bezug auf die Isopropylgruppe die o-Stellung einnehme. Jedoch lassen K. und B. die Frage offen, ob die Bruttoformel des Phenols $C_{10}H_{16}O_2$ oder $C_{10}H_{18}O_2$ sei. In bezug auf die Behandlung des Diosphenols mit alkohol. Kali von seiten SHIMOYAMAS konstatieren K. und B., daß dabei sowohl eine Oxydation, als auch Reduktion eintrete. Bei der Oxydation mit verd. Kaliumpermanganatlösung fanden K. und B., daß außer flüchtigen Säuren noch zwei nichtflüchtige entstehen, von denen die eine flüssig, die andere kristallinisch sei und den Smp. 104° zeige. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde unter anderem in geringer Menge eine feste Säure vom Smp. 45° erhalten. K. und B. sind der Meinung, daß die Oxydationsprodukte des Diosphenols ähnlich jenen des Menthols, Menthons, Menthens und auch teilweise des Pulegons seien.

SEMMLER und MC. KENZIE (B. **39**, 1160) beschäftigten sich mit der Aufklärung der Konstitution des Diosphenols. Wie aus den folgenden

Darlegungen hervorgeht, gelang es ihnen nachzuweisen, daß im Diosphenol ein hydriertes Phenol vorliegt (vgl. oben).

Zur **Isolierung des Diosphenols** ist zu bemerken, daß sie durch starkes Abkühlen des Rohöls und Absaugen erfolgen kann, bzw. dadurch, daß man das Phenol an Alkali bindet und die alkalische Lösung ausäthert; jedoch ist dabei im Auge zu behalten, daß das Diosphenol aus der alkalischen Lösung zum Teil in den Äther übergeht.

Physik. Eig. des Diosphenols. FLÜCKIGER (1880): Das Diosphenol kristallisiert in monoklinen Formen, schmilzt bei 83°, siedet bei 233° und löst sich leicht in alkalischen Laugen, schwer in Wasser.

SPICA (1885): Smp. 82°, Sdp. unter Zersetzung bei 220° (?), ll. in Alkalien.

KONDAKOW und BJALOBRCZESKI (1896): Smp. 82°, $Sdp._{14} = 112°$, $Sdp._{755} = 232°$, aber unter teilweiser Zersetzung.

KONDAKOW und BACHTSCHIEW (1901): Smp. 82°; besitzt in alkoholischer Lösung kein Drehungsvermögen.

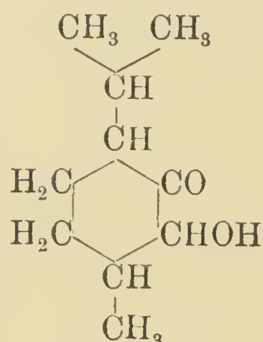
SEMMLER und MC. KENZIE (1906): Smp. 83°, $Sdp._{10} = 109—110°$, optisch inaktiv; löst sich in Laugen, wenn auch erst allmählich.

Physiol. Eig. des Diosphenols. Das Diosphenol besitzt einen charakteristischen Geruch, der am meisten an jenen des Pulegons bzw. Menthons erinnert. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die medizinische Anwendung der Buccoblätter durch die Anwesenheit des in ihnen enthaltenen Diosphenols bedingt wird, zumal da das Diosphenol chemisch ein äußerst reaktionsfähiger Körper ist.

Chem. Eig. des Diosphenols. Charakteristisch für das Diosphenol ist seine Fähigkeit, andere Körper zu reduzieren und selbst sehr leicht oxydiert zu werden. Seit langem ist bekannt (FLÜCKIGER), daß Eisenchloridlösung durch Buccokampfer intensiv grün gefärbt wird; wahrscheinlich sind die Farbenreaktionen, welche BRANDES bereits 1827 bei den Barosmablättern fand, ebenfalls auf die Anwesenheit von Buccokampfer in ihnen zurückzuführen. SPICA und SHIMOYAMA konstatieren die Reduktion von FEHLINGscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung durch Buccokampfer. K. und B. (J. pr. II, **54**, 436) geben an, daß eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung durch alkoholische Diosphenollösung rosa gefärbt wird. Alle diese Gründe lassen es wohl berechtigt erscheinen, daß SHIMOYAMA sowie KONDAKOW und seine Mitarbeiter den Buccokampfer als Aldehyd ansahen. Die Reaktionen des Buccokampfers zwingen geradezu zu dieser Annahme. Erst in letzter Zeit beobachtete man an anderen Molekülen Reduktionserscheinungen, die jenen der Aldehyde außerordentlich ähnlich sind.

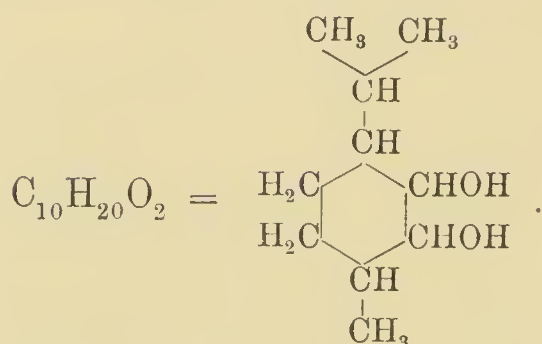
Durch **Reduktion des Buccokampfers** gelingt es, Wasserstoff an das Molekül $C_{10}H_{16}O_2$ anzulagern und zum Teil auch den Sauerstoff abzuspalten. SHIMOYAMA (Ar. **226**, 403) löst Diosphenol in Alkalien und reduziert mit Natriumamalgam; es entsteht nach seiner Meinung der

Diolalkohol $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 159°; es ist nicht ausgeschlossen, daß durch Natriumamalgam die benachbarte doppelte Bindung reduziert wird und ein Ketoalkohol



entsteht.

Menthol $C_{10}H_{20}O$ und Glykol



K. und B. (J. pr. II, **64**, 61) reduzieren Diosphenol mit Na und Alkohol und destillieren das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen ab, wobei ein Teil überdestilliert, während der andere zurückbleibt. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Produkt zeigt Sdp.$_{12}$ = 98—100°, Sdp.$_{763}$ = 215—216°, erstarrt bei −10° zu einer glasigen Masse, ist inaktiv und hat $d_{20/20}$ = 0,9052, n_D = 1,464456, M.R. = 47,59 (für einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ ber. 47.51). K. und B. sind der Ansicht, daß in diesem Reduktionsprodukt i-Menthol vorliege und gewinnen aus ihm ein Menthyljodid: Sdp.$_{17}$ = 126,5°, $d_{26,2/26,2}$ = 1,3470, n_D = 1,519163; dieses Jodid wurde in ein Menthen übergeführt vom Sdp. 168—169°, $d_{19,8/19,8}$ = 0,8158, n_D = 1,45909, $[\alpha]_D = -0° 37'$. — Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reduktionsprodukt des Diosphenols wurde im Vakuum überdestilliert und erstarrte dann zum Teil. Sowohl der feste, als auch der flüssige Anteil hatten dieselbe Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_2$; das feste Glykol schmolz bei 92°; es wurden ein Dibromid und ein Dijodid von diesem festen Glykol (vgl. die Originalarbeit) darzustellen versucht; dabei wurde im letzten Falle auch ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$: Sdp. = 165—168°, $d_{21,6}$ = 0,7916, n_D = 1,435394 erhalten. Das flüssige Reduktionsprodukt des Diosphenols zeigte: Sdp.$_{13}$ = 141,5—145°, $d_{21,6/21,6}$ = 0,9950, n_D = 1,47877. K. und B. sind der Ansicht, daß in ihm ein Stereoisomeres des festen Glykols vorliegt. — Semmler und Mc. Kenzie reduzieren Buccokampfer mit Na und absolutem Alkohol und erhalten dabei ein Produkt, welches sich vollständig mit Wasserdämpfen übertreiben läßt. Durch fraktionierte Destillation wurde neben einem Vorlauf eine Hauptfraktion mit Sdp.$_{10}$ = 135

bis 137° erhalten, deren Analyse auf $C_{10}H_{20}O_2$ stimmte. Dieses Glykol erstarrte zum Teil, wie das Produkt von K. und B., und erwies sich sowohl in seinem festen, als auch in seinem flüssigen Anteil als zweiwertiger Alkohol. Durch Einwirkung von PCl_5 resultierte ein Chlorid, das reduziert mit Na und Alkohol einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ gab. Durch Oxydation des Glykols mit Chromsäure wurde ein Ketoalkohol $C_{10}H_{18}O_2$: $Sdp._{13}$ = 105—115° gewonnen, d_{20} = 0,968, n_D = 1,4616; dieser lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 200°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ging das Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ in eine Säure vom Smp. 104° über, die identisch mit α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure ist.

Zweifellos liegt in dem hochsiedenden Reduktionsprodukt des Buccokampfers mit Na und Alkohol ein Glykol vor, das im wesentlichen p-Menthan-diol-(2, 3) sein dürfte; wie ohne weiteres aus der Formel ersichtlich ist, erscheinen von diesen verschiedene physikalisch Isomere existieren, die verschiedene Schmelzpunkte zeigen.

Bei der Reduktion des Diosphenols mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor erhielten K. und B. (J. pr. II, **63**, 60) einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$: $Sdp._{762}$ = 165—168°, $d_{21,6}$ = 0,7916, n_D = 1,43539, der ev. p-Menthan sein dürfte.

Durch Einwirkung der freien Halogene auf Buccokampfer gewinnt man zweifellos zunächst Additionsprodukte. Shimoyama (a. a. O., S. 416) gibt an, ein Dibromid $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ vom Smp. 43° erhalten zu haben. — S. und K. erhalten ebenfalls ein Dibromid vom Smp. 45°, dessen Analysen auf $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ hinweisen.

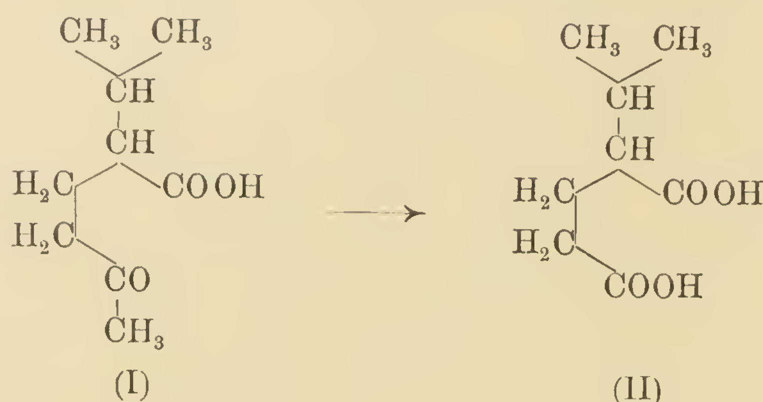
Die Halogenwasserstoffsäuren wirken in der Wärme wasserabspaltend. Erhitzt man z. B. Buccokampfer mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf ca. 150—180°, so entsteht quantitativ

Thymol $C_{10}H_{14}O$, dem etwas Carvacrol beigemengt ist: $Sdp._{12}$ = 115°, d_{20} = 0,9777, n_D = 1,5219. Ersteres gibt mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan vom Smp. 107°, während die aus reinem Thymol dargestellte Verbindung ebenfalls bei 107° schmilzt; ihm sind geringe Mengen des Carvacrylphenylurethans beigemengt, dessen Smp. bei 138° liegt; das ebenfalls dargestellte Nitrosothymol schmolz bei 171°, während das Nitrosothymol bei 170° und das Nitrosocarvacrol bei 157° schmelzen.

Andere wasserabspaltende Mittel von stärkerer Wirkung, wie P_2O_5, rufen tiefgehende Zersetzung hervor. So erhielten K. und B. (J. pr II, **63**, 69) bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Buccokampfer Propylen und m-Kresol, letzteres charakterisiert durch das Tribrom-m-kresol.

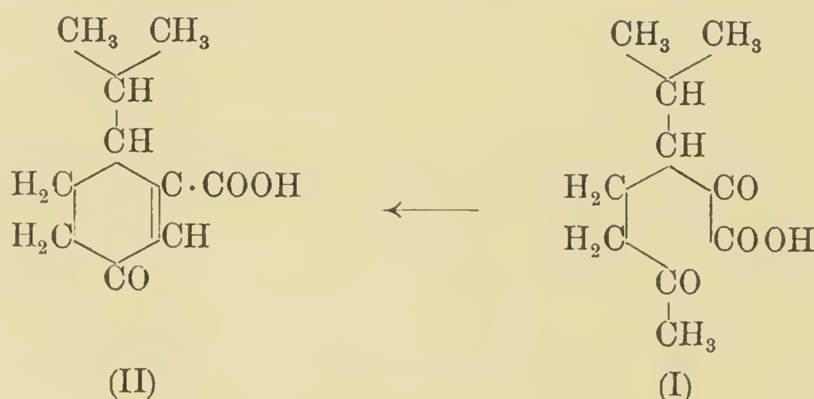
Verhalten des Buccokampfers gegen Oxydationsmittel. Wie oben erwähnt, wird der Buccokampfer durch Oxydationsmittel außerordentlich leicht angegriffen; so werden Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung durch Buccokampfer reduziert, jedoch konnten K. und B. die flüssige Säure, welche nach ihren Angaben dabei entsteht, nicht in reinem Zustande isolieren. — Bei der Oxydation mit Ozon bei Gegenwart von Wasser erhalten S. und Mc. K. glatt

α-Isopropyl-*γ*-acetyl-n-buttersäure $C_9H_{16}O_3$ (I): Smp. 41⁰, Sdp.$_{14}$



= 165⁰, d_{20} = 1,041, n_D = 1,45862, M. R. = 45,2 (ber. für eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ = 45,6); sie gibt ein ll. Silbersalz, ihr Semicarbazon $C_9H_{16}O_2$: N·NH·CO·NH_2 schmilzt bei 157⁰. Die Säure liefert mit alkalischer Bromlösung *α*-Isopropylglutarsäure (II) $C_8H_{14}O_4$, Smp. 94—95⁰. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden auf 1 Mol. Buccokampfer glatt zwei Atome Sauerstoff verbraucht; es resultiert beim Ansäuern eine Säure, welche sofort Wasser abspaltet. Die Abspaltung wird im Vakuum vollendet; es destilliert alsdann eine

Säure (II) $C_{10}H_{14}O_3$



über, Sdp.$_{14}$ = 187—193⁰, d_{20} = 1,0767, n_D = 1,47936, M. R. = 47,96 (ber. für eine Ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$ |‾ = 47,52); aus Wasser kristallisiert die Säure in Tafeln vom Smp. 104—105⁰; sie gibt ein Monoxim $C_{10}H_{14}O_2$: NOH vom Smp. 182⁰ und ist gegen Permanganat ungesättigt, während vorher in alkalischer Lösung bei der Oxydation des Buccokampfers kein $KMnO_4$ mehr verbraucht wurde. Die primär entstehende Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (I) ist demnach unter Wasserabspaltung in die ungesättigte Ketosäure übergegangen (vgl. *β*-Kampfolytsäure). Die ungesättigte Ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$ gibt ein sehr ll. Silbersalz.

Bei der Oxydation mit Chromsäure erhielten K. und B. (J. pr. II, **63**, 75) mehrere Säuren, von denen die eine fest war und bei 45⁰ schmolz; es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Säure identisch ist mit der obigen durch Ozon erhaltenen Ketosäure.

Verhalten des Buccokampfers gegen Stickstoffabkömmlinge (Hydroxylamin, Phenylhydrazin usw.).

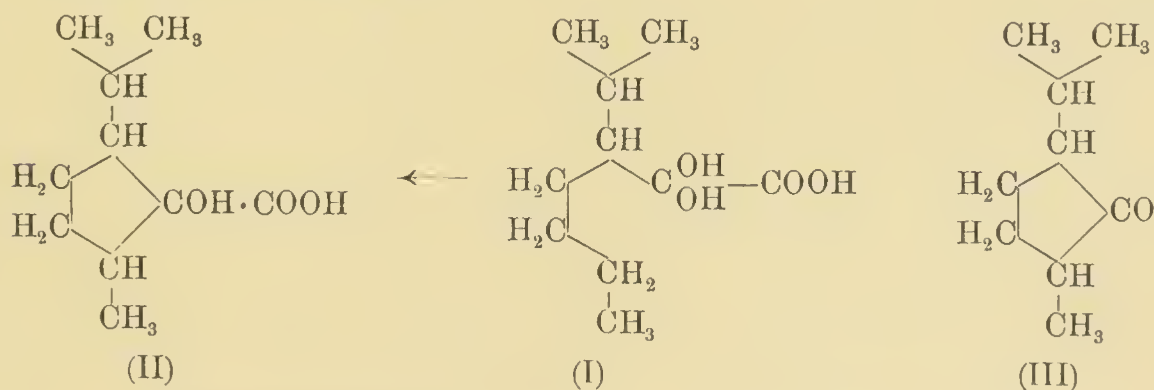
Diosphenoloxim $C_{10}H_{16}O:NOH$. K. und B. (J. pr. II, **54**, 437) erhalten ein Oxim vom Smp. 156°. — S. und Mc. K. gewinnen ein Oxim vom Smp. 125°.

Ein Phenylhydrazon des Diosphenols stellten K. und B. dar, jedoch gelang es ihnen nicht, diese Verbindung in reinem Zustande zu erhalten.

Verhalten des Buccokampfers gegen organische Verbindungen.

Über Äther des Diosphenols berichtet Shimoyama (Ar. **226**, 406); nach seinen Angaben soll der Methyläther bei 232—235° sieden, der Äthyläther bei 270—272°. Diese großen Temperaturdifferenzen lassen es jedoch fraglich erscheinen, ob Sh. reine Verbindungen in Händen gehabt hat; von dem ebenfalls von ihm dargestellten Acetat vom Sdp. 269 bis 272° gibt Sh. selbst an, daß er es nicht analysenrein gewinnen konnte. — S. und Mc. K. stellen den Acetylester $C_{10}H_{15}OOCOCH_3$ dar: $Sdp._{13}$ = 138—143°, $d_{20} = 1{,}034$, $n_D = 1{,}4848$, M. R. = 58,2 (ber. für einen Ester $C_{12}H_{18}O_3 \overline{|}$ = 57,4); beim Verseifen des Acetats wird der Buccokampfer zurückgewonnen. — Für das Benzoat des Diosphenols $C_{10}H_{15}OOCO \cdot C_6H_5$ geben S. und Mc. K. an: $Sdp._{11}$ = 218—219°. — Das Phenylurethan wurde ebenfalls dargestellt; es schmilzt bei 41°.

Shimoyama gibt an durch Behandlung mit alkohol. Kali eine Säure $C_{10}H_{18}O_3 \cdot H_2O$ vom Smp. 96—97° gewonnen zu haben. — S. und Mc. K. führen den Buccokampfer durch Erhitzen mit alkohol. Kali im Einschmelzrohr auf 150—160° in die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (II)



vom Smp. 93—94°, $Sdp._{14}$ = 167—168° über. Diese Säure entsteht aus dem Buccokampfer also nicht durch einfache Wasseranlagerung, sondern sie bildet sich ähnlich wie die Pulegensäure aus Dibrompulegon und alkohol. Kali durch Ringsprengung und Ringschluß, indem zuerst die Säure I entsteht. Beim Behandeln der Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$, die nicht mit Kristall-

wasser, wie SH. angibt, kristallisiert, mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure bildet sich das Keton (III) $C_9H_{16}O$, das identisch ist mit dem Dihydrokampferphoron und dem Dihydropulegenon: Sdp.$_{12}$ = 64—65°, d_{20} = 0,893, n_D = 1,4446, M. R. = 41,7 (ber. für ein Keton $C_9H_{16}O$ = 41,6); Smp. des Semicarbazons = 195°. — Die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ bildet den Methylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OCH_3$: Sdp.$_{13}$ = 104—105°, d_{20} = 1,0008, n_D = 1,45512, M. R. = 54,117 (ber. für einen Alkoholsäureester $C_{11}H_{20}O_3$ = 53,95); Äthylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_5$: Sdp.$_{12}$ = 120°, d_{20} = 0,984, n_D = 1,45162. Acetylverbindung des Äthylesters $C_{10}H_{16}(OCOCH_3)O \cdot OC_2H_5$: Sdp.$_9$ = 125—130°, d_{20} = 1,01, n_D = 1,45112. — Wird die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ im Einschmelzrohr mit konz. HCl behandelt, so entsteht ein Oxyd von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_9H_{18}O$, Sdp.$_{14}$ = 63°, d_{20} = 0,893, n_D = 1.44862.

Zur **Synthese des Buccokampfers** ist zu bemerken, daß MARTINE (A. ch. VIII, **3** [1904], 49) aus dem Benzylidenmenthon durch Oxydation einen Körper $C_{10}H_{16}O_2$ erhielt, den er als p-Menthan-dion (2, 3) anspricht; M. stellt ein Disemicarbazon aus diesem bei 80—81° schmelzenden Körper dar und oxydiert das Diketon zu einer Säure, die er als α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure anspricht. Der Buccokampfer gibt kein Disemicarbazon oder reagiert nur äußerst träge mit diesem Reagens, außerdem liefert er bei der Oxydation auch nicht die erwähnte Dicarbonsäure, so daß es zweifelhaft erscheint, welche Natur der Körper $C_{10}H_{16}O_2$ MARTINES hat. — SEMMLER und MC. KENZIE gingen zur Synthese des Buccokampfers (B. **39**, 1169) vom Oxymethylenmenthon aus, das sie zum Diketon $C_{10}H_{16}O_2$ oxydierten. Diese Verbindung ließ sich durch Säuren oder Alkalien in den Buccokampfer invertieren.

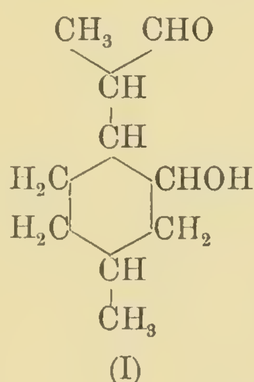
Die **Identifizierung des Buccokampfers** geschieht am besten durch die Bestimmung seines Smp. 83—84°, ferner liefert er mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Zur weiteren Charakterisierung benutzt man die Überführung des Buccokampfers durch alkohol. Kali in die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ vom Smp. 95°.

In bezug auf die **Konstitution des Buccokampfers** ist zu erwähnen, daß die Bruttoformel desselben endgültig zu $C_{10}H_{16}O_2$ von SEMMLER und MC. KENZIE festgestellt worden ist. Die eingehende Untersuchung KONDAKOWS u. BACHTSCHIEWS ließ diese Frage nach der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O_2$ oder $C_{10}H_{16}O_2$ noch offen. Die außerordentlich leichte Oxydierbarkeit des Diosphenols durch Silberoxyd oder FEHLINGsche Lösung hatte SHIMOYAMA dazu veranlaßt, im Buccokampfer einen Aldehyd zu sehen. FLÜCKIGER und SPICA hatten den Buccokampfer als Phenol betrachtet und sich mit der Natur des zweiten Sauerstoffatoms nicht weiter beschäftigt. Für die Phenolnatur des Buccokampfers spricht seine Fähigkeit, verhältnismäßig leicht an Alkalilaugen zu gehen. SHIMOYAMA, sowie KONDAKOW und seine Mitarbeiter suchten die Natur des zweiten Sauerstoffatoms aufzuklären. SH. beschränkte sich darauf, die leichte Reduzierbarkeit FEHLINGscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung durch Buccokampfer, sowie die Bildung der Säure $C_{10}H_{18}O_3$ aus ihm zu konstatieren und glaubte

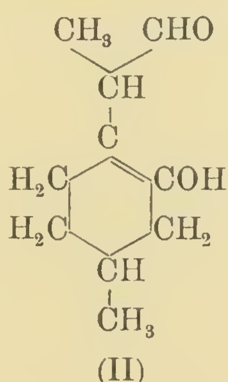
demgemäß den Buccokampfer als Aldehyd ansprechen zu müssen. Wäre aber der Buccokampfer ein wahres Aldehydphenol, so müßte seine Formel unter den gegebenen Umständen $C_{10}H_{12}O_2$ sein.

KONDAKOW und seine Mitarbeiter machten weitere Angaben über die Natur des zweiten Sauerstoffatoms; es gelang ihnen ein Oxim und ein allerdings nicht reines Phenylhydrazon darzustellen. K. betonte mit Recht, daß die Säure $C_{10}H_{18}O_3$ von SHIMOYAMA kein Beweis für die Aldehydnatur des Buccokampfers sei, sondern daß eigentlich aus ihm eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zu erwarten wäre. K. folgerte aus der außerordentlich leicht erfolgenden Reduktion von FEHLINGscher Lösung, sowie aus der Oximbildung usw. ganz richtig, daß man annehmen müsse, daß im Buccokampfer ein Aldehydalkohol vorliege, der, wenn ihm die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O_2$ zukomme, monocyklisch gesättigt, dagegen, wenn er die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ habe, entweder bicyklisch gesättigt oder monocyklisch einfach ungesättigt sei.

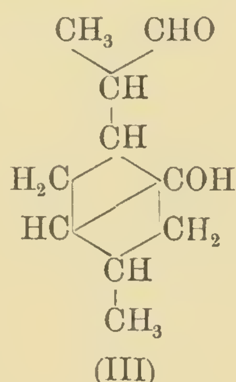
Jedoch hat es bisher nicht gelingen wollen, die zum Aldehyd zugehörige Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zu gewinnen, ebensowenig wie BERTHELOT seinerzeit aus dem Kampfer, der nach seiner Meinung ein Aldehyd war, die Säure $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten konnte. KONDAKOW stellte unter Annahme der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ für den Buccokampfer folgende Formel I auf, bei einer Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_2$ jedoch die Formeln II und III:



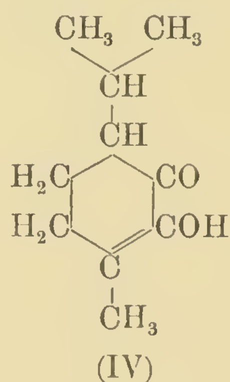
(I)



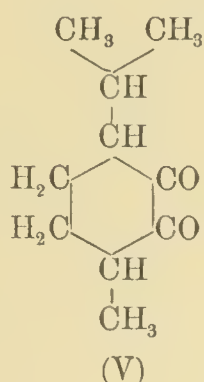
(II)



(III)



(IV)

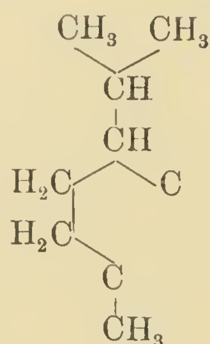


(V)

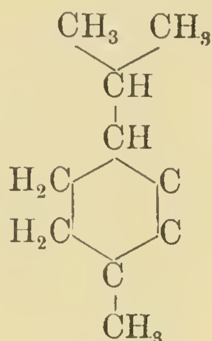
SEMMLER u. MC. KENZIE folgerten, daß im Buccokampfer nicht ein Aldehydalkohol, sondern ein Ketoalkohol (IV) vorliege, dem ev., aber nur unter ganz bestimmten Umständen, die isomere Diketoform (V) zukomme.

Aus den physikalischen Daten und chemischen Reaktionen müssen wir folgende Schlüsse für die Formel des Buccokampfers ziehen: 1. Der Buccokampfer $C_{10}H_{16}O_2$ ist ein Alkohol, da er sich nach S. und Mc. K. quan-

titativ in ein Monoacetylderivat verwandeln läßt, das durch Verseifung den Buccokampfer zurückbildet. 2. Der Buccokampfer $C_{10}H_{16}O_2$ enthält ein Ketosauerstoffatom, da er ein Oxim liefert, das sich nicht in ein Nitril überführen läßt. 3. Im Buccokampfer muß die Atomgruppierung

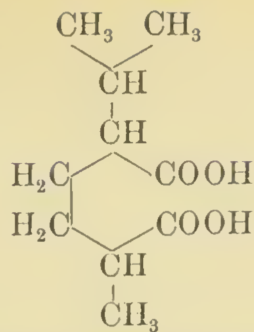


vorhanden sein, da er sich durch Oxydation mit Ozon bei Gegenwart von Wasser quantitativ in die γ-Acetyl-α-isopropyl-n-buttersäure überführen läßt. 4. Der Buccokampfer muß die Atomgruppierung:

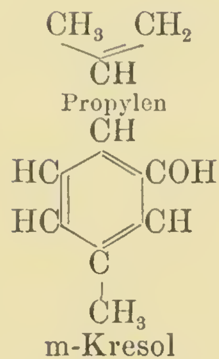


besitzen, da durch Reduktion mit Na und Alkohol aus ihm ein Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ entsteht, das bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die ihrer Struktur nach bekannte α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure liefert. 5. Aus dem Angeführten folgt, daß im Buccokampfer ein ungesättigter Ketoalkohol vorliegen muß, und zwar müssen die beiden Sauerstoffatome an C_2 und C_3 gebunden sein, außer denen nur noch C_1 in Frage käme. Im letzteren Falle könnte aber keine Ketogruppe mehr vorhanden sein, da dann die doppelte Bindung sich zwischen C_2 und C_3 befinden müßte. Hiernach bleibt einzig und allein die Möglichkeit einer Formel IV übrig. Formel I scheidet aus, weil der Buccokampfer die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ hat, die Formeln II und III sind hinfällig, weil im Buccokampfer ein Ketoalkohol vorliegt. In bezug auf Formel V ist zu erwähnen, daß der Buccokampfer zwar bisher nicht die Reaktionen eines Diketons gezeigt hat, daß es aber nicht als ausgeschlossen erscheint, daß in gewissen Fällen diese Verbindung als Diketon reagieren kann. Wir haben demnach beim Buccokampfer gerade die umgekehrte Erscheinung, indem sonst die Ketone, wie Carvenon, fast ausnahmslos als Ketone und nicht in der Enolform reagieren, monocyklische α-Diketone überhaupt nicht als solche beständig sein können, sondern namentlich, wenn ein tertiäres Wasserstoffatom benachbart ist, sofort in die Ketoenolform übergehen. Es ist der Buccokampfer der erste Repräsentant dieser Körperklasse, von dem in einwandfreier Weise obige

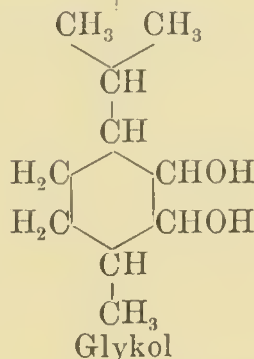
Buccokampfer.



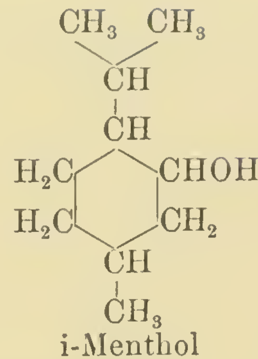
α-Methyl-α'-Isopropyladipinsäure



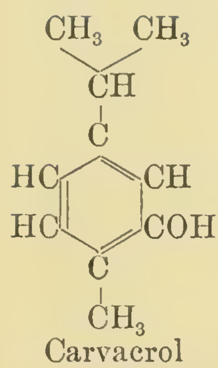
m-Kresol



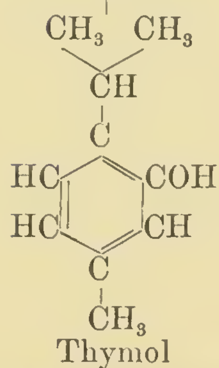
Glykol



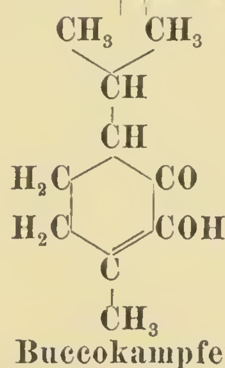
i-Menthol



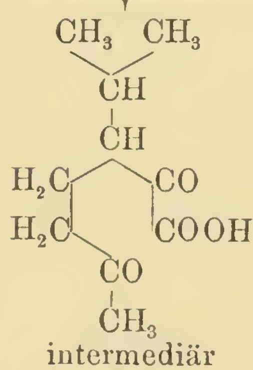
Carvacrol



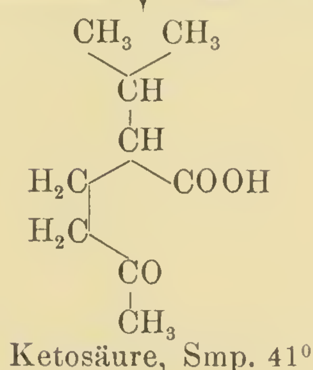
Thymol



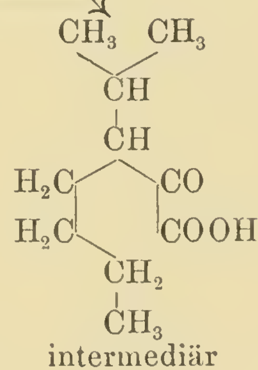
Buccokampfer (Diosphenol)



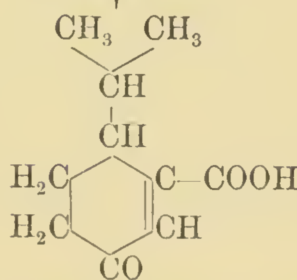
intermediär



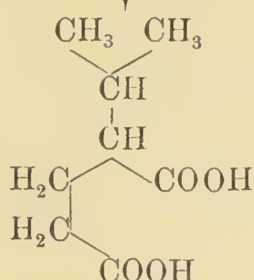
Ketosäure, Smp. 41°



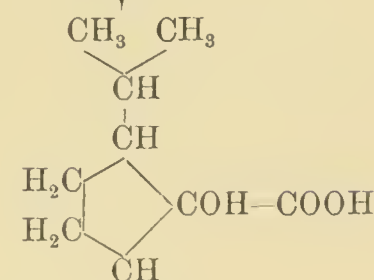
intermediär



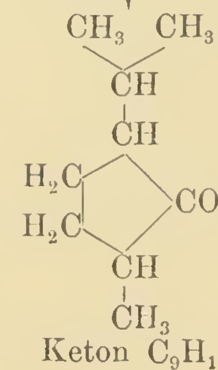
Säure $C_{10}H_{14}O_3$ vom Smp. 104—105°



α-Isopropylglutarsäure



α-Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$, Smp. 95°



Keton C_9H_{16}

Konstitution nachgewiesen ist. Seine Fähigkeit, leicht Sauerstoff aufzunehmen, ist durch seine eigentümliche Ketoenolnatur bedingt, die leicht Veranlassung werden konnte, ihn mit einem Aldehydalkohol zu verwechseln.

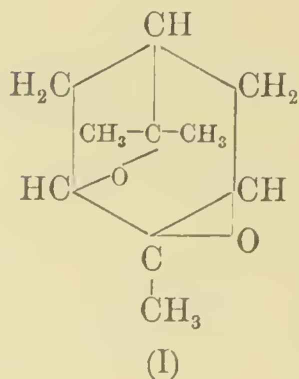
Obwohl der Buccokampfer schon seit längerer Zeit bekannt ist, denn schon FLÜCKIGER hat im Jahre 1880 auf ihn aufmerksam gemacht, ist seine Konstitution, die bisher einzig, namentlich für einen Bestandteil ätherischer Öle, dasteht, doch erst in allerjüngster Zeit erschlossen worden.

Vgl. Tabelle „Buccokampfer“ S. 775.

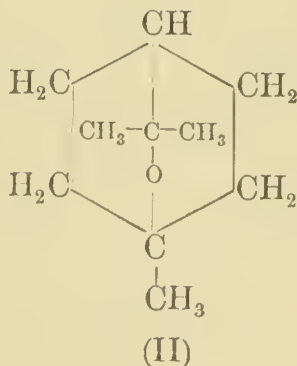
F. Oxyde cyklischer Verbindungen.

Wiederholt sind bei der Besprechung ätherischer Öle und ihrer Derivate Oxyde erwähnt worden; in der aliphatischen Reihe lernten wir Oxyde kennen, in denen demnach an der Ringbildung nur das Sauerstoffatom beteiligt ist; so konnte aus dem Methylheptenon durch Reduktion ein Alkohol erhalten werden, der dann mit Schwefelsäure ein isomeres Oxyd lieferte, ebenso entsteht aus dem Methylketon, das durch trocknes Erhitzen der Tanacetonketosäure resultiert, ein Alkohol, der ebenfalls mit verd. H_2SO_4 ein diesem Alkohol isomeres Oxyd ergibt; auch ein Dioxyd lernten wir in der Tanacetonreihe kennen, wobei an der Ringschließung das Sauerstoffatom beteiligt war. Kurzum alle diese Oxyde enthalten einen Ring, der nicht nur von Kohlenstoffatomen gebildet wird. Anders liegen die Verhältnisse in der hydriert-cyklischen Reihe. Genau so wie in der aliphatischen Reihe können wir die Oxyde auffassen als Anhydride, die zustande kommen, wenn an der Wasserabspaltung aus einem Glykol die beiden Hydroxyle teilnehmen. In der aliphatischen Reihe kommen wir zu einem Dreiring, wenn ein α-Glykol, zu einem Vierring, wenn ein β-Glykol, zu einem Fünfring, wenn ein γ-Glykol und zu einem Sechsring, wenn ein δ-Glykol vorliegt, wie ohne weiteres ersichtlich ist.

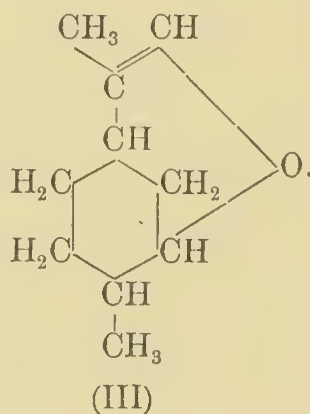
In der hydriert-cyklischen Reihe kommen wir, wenn ein Glykol Wasser abspaltet, unter Beteiligung der beiden Hydroxylgruppen natürlich zu einem bicyklischen Molekül, wobei sich an der Ringbildung außer den Kohlenstoffatomen auch der Sauerstoff beteiligt; man erhält so je nachdem ein α-, β-, γ- oder δ-Glykol vorliegt, verschiedene Oxyde:



(I)



(II)



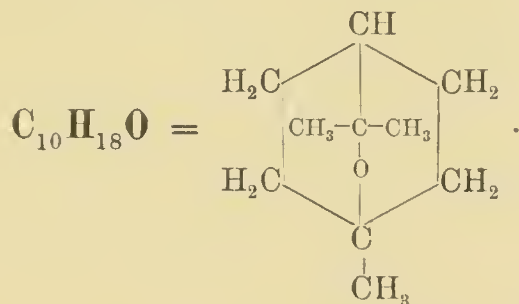
(III)

Formel I stellt ein Dioxyd, und zwar ein α- bzw. γ-Oxyd dar, welches aus dem Pinolglykol gewonnen werden kann. Das Pinol selbst ist ein ungesättigtes γ-Oxyd. Das Cineol (II) kann man als gesättigtes δ-Oxyd, entstanden aus dem Terpin, ansehen. Formel III repräsentiert ein ungesättigtes δ-Oxyd, wie es SEMMLER in dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf das Glycerin des Dihydrocarveols nachwies (vgl. dieses). Aus diesen Angaben können wir Schlüsse auf die Synthese der Oxyde ziehen.

Während die Oxyde der aliphatischen Reihe, die demnach keinen Ring besitzen, der nur aus Kohlenstoffatomen besteht, in der Natur bisher nicht angetroffen worden sind, d. h. soweit wie gesättigte Moleküle in Frage kommen — die ungesättigten Furane werden nach den Benzolverbindungen abgehandelt werden —, sind hydriert-cyklische Oxyde, wenn auch selten, als Bestandteile ätherischer Öle aufgefunden worden. Diese Moleküle entstehen demnach aus Ringen, die nur aus Kohlenstoffatomen bestehen, und solchen, die außer Kohlenstoff auch Sauerstoff enthalten. Mit Sicherheit ist bisher nur ein einziges Oxyd als Bestandteil ätherischer Öle aufgefunden worden, d. i. das Cineol, während man Pinol, obgleich es in sehr naher Beziehung zum Pinen steht, bisher als Bestandteil ätherischer Öle nicht konstatiert hat.

---

308. Cineol (Eucalyptol, Cajeputol)



Vorkommen, Isolierung und Synthese. Das Cineol gehört zu denjenigen Bestandteilen ätherischer Öle, die in letzteren außerordentlich häufig vorkommen. Neben dem Salicylsäuremethylester und den Terpenen gehört das Cineol zweifellos zu den am weitesten verbreiteten Bestandteilen. Nichtsdestoweniger hat es verhältnismäßig lange Zeit gedauert, ehe die Konstitution des Cineols erkannt worden war, ein Umstand, der besonders dadurch bewirkt wurde, daß man erst spät die Beobachtung machte, daß das Cineol, wie zuerst von SCH. u. Co. festgestellt wurde, auch in festem Zustande zu erhalten ist. Die künstliche Darstellung erfolgte ebenfalls frühzeitig, jedoch wußte man nicht, daß das aus dem Terpinhydrat usw. beim Kochen mit Säuren entstehende Rohprodukt Cineol enthält. Erst in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts konnte die Identität des Cineols mit einem Bestandteil des letzteren Rohprodukts ausgesprochen werden. Es sind besonders zwei Öle gewesen, mit denen man sich frühzeitig beschäftigte und in denen Cineol in größeren Mengen

vorkommt, d. i. das Cajeputöl (aus Arten des Genus *Melaleuca,* zur Familie der Myrtaceen gehörig, dargestellt) und das Oleum Cinae, das Wurmsamenöl, gewonnen aus der Composite *Artemisia maritima* L. var. Stechmanni.

Das Wurmsamenöl (Oleum Cinae) wurde bereits von Trommsdorff (Trommsd. Neues Journ. **3**, 312) untersucht. Alsdann beschäftigte sich Voelckel (A. **38**, 110) im Jahre 1841 mit diesem Öl; V. fand für das Öl das spez. Gew. 0,936 und stellte fest, daß es hauptsächlich aus einem einzigen Bestandteil besteht; aus seinen Analysen berechnet V. die Zusammensetzung $C_9H_{15}O$. In einer späteren Abhandlung (A. **87**, 312) kommt V. im Jahre 1853 auf das Wurmsamenöl zurück; er zeigt, daß es bei 170° zu sieden beginnt und daß bereits bei der ersten Fraktionierung die Hälfte des Öles von 175—180° überdestilliert usw., schließlich kann er das Öl bei der Rektifikation hauptsächlich zwischen 175 und 180° überdestillieren. „Aus diesen Erscheinungen bei der Destillation des Wurmsamenöls ergibt sich nun, daß dasselbe größtenteils aus einem Öle besteht, dessen Sdp. bei 175° C. liegt und nur eine kleine Menge eines gelb gefärbten, durch die Wärme leicht veränderlichen Öles enthält". V. findet für den Hauptbestandteil: $d_{20} = 0{,}919$; nach seiner Analyse berechnet sich die Formel $C_{12}H_{20}O$. — V. (A. **89** [1854], 358) berichtet ferner über einen Kohlenwasserstoff, den er aus dem Wurmsamenöl mittels P_2O_5 erhalten hat und den er „Cynen" nennt: Sdp. 173—175°, Zusammensetzung $C_{12}H_{18}$.

Hirzel (Z. für Pharm. **1854**, 3, 17, 65, 180; J. **1854**, 591) findet, daß der Hauptbestandteil des Wurmsamenöls bei 175° siedet und gibt ihm die Zusammensetzung $C_{11}H_{19}O$ usw. — In späteren Abhandlungen (Z. für Pharm. **1855**, 2, 33, 49, 65, 81, 98, 114, 130, 144, 161, 179; J. **1855**, 655) berichtet H. über die Einwirkung von Jod auf Wurmsamenöl, wobei er eine Anzahl von Verbindungen erhält, unter denen Cymol $C_{10}H_{16}$, Jodwasserstoffverbindung usw. vorkommen, so daß das Wurmsamenöl aus „Cinaeben" und „Cinaebencampher" bestehe.

Kraut (Ar. **111**, 104; Z. für Chem. u. Pharm. **1862**, 610; J. **1862**, 460) kommt zu der richtigen Ansicht, daß das Wurmsamenöl ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Bestandteils $C_{10}H_{18}O$ mit wenig Kohlenwasserstoff darstelle. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält K. Blausäure, Essig-, Oxal-, Terebin- und Phtalsäure, aber keine Toluylsäure, die Hirzel erhalten haben wollte.

Kraut und Wahlforss (A. **128** [1863], 293) kommen auf das Wurmsamenöl zurück und zeigen, daß das Rohöl bei 100 mm Säulenlänge 2,1° ablenkt; durch fraktionierte Destillation lassen sich die Bestandteile $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}$ nicht trennen, da sie nahezu gleichen Siedepunkt besitzen. Durch Einwirkung von P_2O_5 auf das Wurmsamenöl erhalten K. und W. ebenfalls einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 172—174°, das „Cynen" Voelckels, dem sie nun die richtige Formel $C_{10}H_{16}$ geben. Ferner stellen K. und W. aus dem Wurmsamenöl mittels Jodkalium ein

Jodadditionsprodukt her: dunkle, grünlich metallglänzende Nadeln, die sich mit alkohol. Kali wiederum in $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}$ zersetzen.

GRAEBE (B. **5** [1872], 680) beschäftigt sich mit dem Cynen $C_{10}H_{16}$; er findet, daß dieser Kohlenwasserstoff in näherer Beziehung zum Cymol als zum Naphtalin steht. „Von den Terpenen unterscheidet es sich durch viel größere Beständigkeit und glattere Reaktionen. Es dürfte vielleicht als Cymolbihydrür zu betrachten sein.“ Anstatt P_2O_5 wendet G. Schwefelphosphor an; durch Oxydation des Cynens wurde wesentlich Terephtalsäure gewonnen, ferner Toluylsäure. Gleichzeitig reduziert G. Cymol und erhält einen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoff, der sich in mancher Hinsicht wie „Cynen“ verhält.

FAUST und HOMEYER (B. **7** [1874], 1427) berichten weiterhin über das Wurmsamenöl, finden einige Abweichung in Analysen, stellen den Sdp. des Cynens nach der Destillation über Na zu 174—176° fest und wollen in dem „Cynen“ Cymol sehen, so daß dem sauerstoffhaltigen Bestandteil die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ zukommen soll.

HELL und STÜRCKE (B. **17** [1884], 1970) machen diesen Zweifeln ein Ende, entfernen die Beimengung $C_{10}H_{16}$ durch Oxydation mit verd. Kaliumpermanganatlösung und beobachten für den Hauptbestandteil: Sdp. 172,5° (unkor.), d_{16} = 0,9275, d_{50} = 0,8981, d_{100} = 0,8553. Durch Einwirkung von P_2O_5 resultiert ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, von denen die niedrig siedenden die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ haben, dagegen die Hauptfraktion $C_{10}H_{16}$, Cynen, nach der Fraktionierung den $Sdp._{731}$ = 174,5° zeigte, d_{15} = 0,8500, d_{50} = 0,8238, d_{100} = 0,7851. Außerdem entstand dabei Dicynen $C_{20}H_{32}$, über 300° siedend. Bei der Behandlung des Cynens mit konz. H_2SO_4 entsteht, wie schon FAUST und HOMEYER fanden, Cymolsulfosäure, indem die Schwefelsäure oxydierend wirkt. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Wurmsamenöl entsteht ein Additionsprodukt von HCl an $C_{10}H_{18}O$. — HELL und RITTER (B. **17**, 1975) studieren die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl und konstatieren, daß letzteres das Additionsprodukt $C_{10}H_{18}O \cdot HCl$ bildet, welches durch weitere Mengen von HCl und etwas höhere Temperatur unter Wasserabspaltung und Bildung von Cynendihydrochlorid zerlegt wird, und schließlich spaltet letzteres Salzsäure ab und geht in Cynen über. „Die Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{18}(O \cdot HCl)$ scheint gegen die Annahme einer Ketongruppe CO im Wurmsamenöl zu sprechen. Dagegen macht sich das Vorhandensein einer Sauerstoffverkettung wie in dem Äthylenoxyd sehr wahrscheinlich.“ — H. und R. reinigen den Körper $C_{10}H_{18}O$ einmal durch Wegoxydation des beigemengten Kohlenwasserstoffs, alsdann besonders durch Zerlegung der Chlorwasserstoffdoppelverbindung.

Aus den Untersuchungen von HELL und seinen Mitarbeitern wissen wir definitiv, daß der Hauptbestandteil des Wurmsamenöls eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ ist, die sich als Oxyd erweist.

Parallel mit den Untersuchungen des Wurmsamenöls gehen jene des Cajeputöls.

Das Cajeputöl ist bereits im achtzehnten Jahrhundert bekannt. Blanchet und Sell (A. **7**, 161) erkannten schon im Jahre 1833, daß das Cajeputöl fast vollständig aus einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$ besteht, die bei 175° siedet; vgl. auch Stickel (A. **19**, 224), der d_{20} zu 0,92 angibt. Das Cajeputöl untersuchten früher Pfaff (Pharm. Boruss. edit. Dulk.), Leverköhn (Buchn. Repert. **34**, 129), Schoenfelder (Buchn. Repert. **40**, 112). Guibourt (Guibourt Warenk., III. Bd., bearb. von Martins) usw., Forscher welche sich hauptsächlich mit der Auffindung der Grünfärbung des Cajeputöls beschäftigten.

Schmidl (J. pr. **82**, 189; J. **1860**, 480) zeigte, daß, wie Blanchet und Sell fanden, das Cajeputöl hauptsächlich aus einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$, dem „Cajeputenhydrat", besteht. Läßt man nach ihnen das Cajeputöl längere Zeit in Berührung mit Schwefelsäure, so bildet sich $C_{10}H_{16} \cdot 3H_2O$ (dürfte Terpinhydrat gewesen sein). Durch Destillation mit P_2O_5 wird daraus ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Cajeputen, Sdp. 160 bis 165°, $d_{15} = 0{,}850$ usw. gewonnen. Durch Einwirkung von HCl werden zerfließliche Kristalle erhalten, durch Einwirkung von wäßriger oder alkohol. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ vom Smp. 55° (i-Limonendichlorhydrat). Durch Behandlung des rektifizierten Cajeputöls mit Brom wurde zunächst ein Öl gewonnen, aus welchem weiße Kristalle $C_{10}H_{16}Br_4$ vom Smp. 60° (unreines i-Limonentetrabromid) erhalten wurden. Bei der Einwirkung von Jod wurden Kristalle $C_{10}H_{18}O \cdot HJ$ (?) vom Smp. 80° erhalten.

Gladstone (Soc. II, **10**, 1; J. **1872**, 815) bezeichnet den Hauptbestandteil des Cajeputöls $C_{10}H_{18}O$ als „Cajeputol" und gibt an, daß die nämliche Verbindung den Hauptbestandteil der Öle von *Melaleuca ericifolia, M. linariaefolia* und *Eucalyptus oleosa* bilde. Diese Verbindung lasse sich unverändert über metallischem Na destillieren und könne so von anderen sauerstoffhaltigen Produkten befreit werden. Für das Cajeputol des Cajeputöls findet er: $d_{20} = 0{,}9160$, Sdp. 174°, $n_D = 1{,}4532$, Dispersion $= 0{,}0213$.

Wright (B. **7**, 598; Pharm. Journ. III, **5** [1874], 234) beobachtet, daß sich das Cajeputol mit 2 Atomen Brom verbindet und daß sich diese Verbindung beim Erhitzen in Cymol, Bromwasserstoffsäure und Wasser zersetzt. Bei der Behandlung des Cajeputols mit P_2S_5 bilde sich Cymol und Terpen; das Cymol rühre her von der Einwirkung des Pentasulfids auf das Terpen, wie aus der Einwirkung von P_2S_5 auf Terpentinöl usw. nachgewiesen wurde.

Kanonnikow (B. **14** [1881], 1699) berichtet über die physikalischen Daten des „Hydrats des Cajeputöls", wie man diese Verbindung $C_{10}H_{18}O$ nannte. Er fand: $n_A = 1{,}4452$, $d_{20} = 0{,}9160$, M. R. = 74,8, ber. 74,5 (frühere Daten).

Wallach und Brass (A. **225** [1884], 291) zeigen fast gleichzeitig mit Hell und seinen Mitarbeitern, daß der Körper $C_{10}H_{18}O$ aus seiner Halogenwasserstoffverbindung abgeschieden werden kann, und nennen ihn „Cineol"; die Chlorwasserstoffverbindung des Cineols hat nach ihren

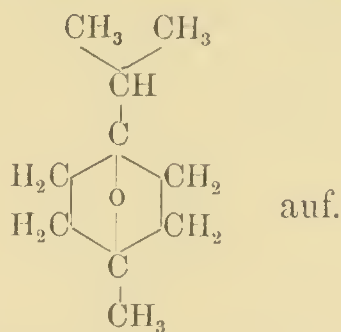
Analysen die Zusammensetzung $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HCl$, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cineol gewinnen sie $C_{10}H_{18}J_2$ vom Smp. 78,5°. Aus dem Cineol erhalten sie ein Dibromid $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$, das sich allmählich in ein Terpentetrabromid (i-Limonentetrabromid) vom Smp. 125,5° umlagert. Schmidl hatte, wie erwähnt, schon früher Brom auf Cajeputol einwirken lassen und ein Tetrabromid vom Smp. 60° erhalten. W. und B. sprechen alsdann die Identität des Cajeputols mit Cineol aus, behalten aber den Namen Cineol bei.

Über die charakteristische Brom- und Jodreaktion des Cajeputöls vgl. auch Flückiger (Pharm. Chem., S. 351).

Inzwischen setzen Hell und Ritter ihre Versuche über das Cineol des Wurmsamenöls fort (B. **17**, 2609) und stellen das Cineolbromhydrat $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$ vom Smp. 33—35° dar. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff wird die Verbindung $C_{10}H_{18}J_2$ gewonnen. H. und R. weisen auf die nahe Verwandtschaft des Cynens mit anderen Terpenen hin, da es dasselbe Dichlorhydrat gibt wie diese.

Schließlich sei erwähnt, daß eine Untersuchung des ätherischen Öles der Blätter von *Eucalyptus Globulus* der Untersuchung des Wurmsamen- und Cajeputöls parallel geht. Cloëz (C. r. **70** [1870], 687; A. **154**, 372) untersucht dieses Öl und zeigt, daß sein Hauptbestandteil bei ca. 175° siedet und die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ hat; er nennt ihn „Eucalyptol“ und gibt für ihn an: $d_8 = 0,905$, $[\alpha]_D = +10,42°$. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält er eine geringe Menge einer der Kampfersäure analogen kristallisierbaren Säure, beim Behandeln mit P_2O_5 behandelt gewinnt er einen Kohlenwasserstoff „Eucalypten“. Beim Einleiten von HCl in auf 0° abgekühltes Eucalyptol entsteht eine kristallinische Masse. — Jahns (B. **17** [1884], 2941; Ar. **223** [1885], 52) zeigt alsdann, daß das Eucalyptol von Cloëz nicht ganz rein gewesen ist, sondern noch Terpen enthalten hat und daß es mit dem Cajeputol und Cineol identisch ist; er reinigt es durch die HCl-Verbindung und findet für reines Cineol: Sdp. 176—177°, $d_{16} = 0,923$, optisch inaktiv.

Richter (Diss. Stuttgart **1885**) stellt für das Cineol die Formel



auf.

Daß das Cineol im Rosmarinöl vorkommt, zeigte alsdann Weber (A. **238** [1887], 89).

Sch. u. Co. (A. **239** [1887], 22) machen die wichtige Beobachtung, daß das Cineol bei niederer Temperatur fest wird und bei — 1° schmilzt.

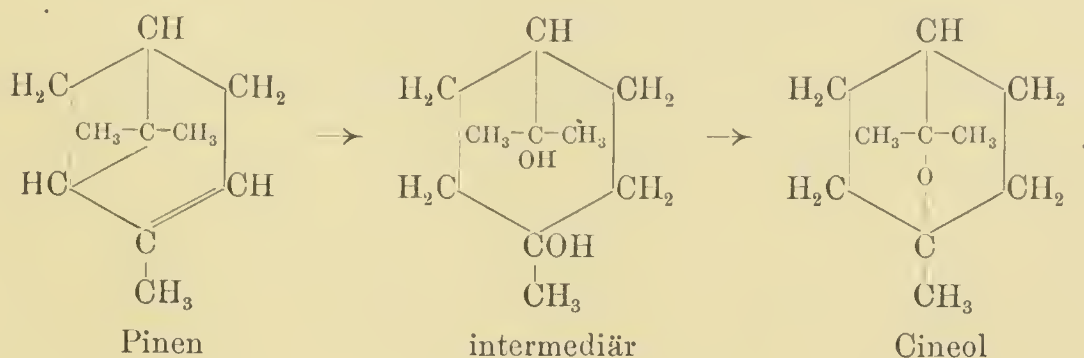
Wallach (A. **252** [1889], 94) weist einen Gehalt an Cineol im Lorbeerblätter- und -beerenöl nach.

Die künstliche Darstellung des Cineols reicht ebenfalls weit zurück, indem man Terpinhydrat, Terpineol (vgl. diese) usw. mit wasseranlagernden bzw. -abspaltenden Mitteln behandelte. Die Versuche von Oppenheim, List usw. hatten ergeben, daß z. B. bei der Behandlung des Terpinhydrats mit Säuren unter anderem ein Produkt entsteht, welches niedrig siedet und dem man den Namen Terpinol gab. Jedoch erst Wallach (A. **239** [1887], 18 und **275**; 105) erkannte, daß bei dieser Wasserabspaltung stets kleine Mengen von Cineol gebildet werden; zweifellos ist der Sauerstoffgehalt erwähnter niedrig siedender Fraktionen in vielen Fällen auf einen Gehalt an Cineol zurückzuführen. — Bouchardat und Voiry (A. ch. VI, **16**, 252) zeigten späterhin im Jahre 1888 ebenfalls, daß bei der Einwirkung von Säuren auf Terpinhydrat (vgl. dieses) ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$ entsteht, das sie „Terpan" nennen; es ist jedoch festzustellen, daß Wallach das Auftreten des Cineols hierbei bereits nachgewiesen hatte.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich, daß das Cineol im Jahre 1887 zweifellos in reinem Zustande bekannt war, indem einerseits Hell und Stürcke, sowie Wallach fast gleichzeitig das Cineol aus der Chlor- und Bromwasserstoffverbindung regenerierten. Man wußte ferner, daß das Cineol ein Oxyd war, wie sich schon aus den Versuchen Gladstones, der das Cajeputol über Na ohne Zersetzung destillieren konnte, ergab. Die Konstitution folgerte man aus der Beziehung zum Terpin, Terpineol usw., Verbindungen, deren tertiäre OH-Gruppen man in den Kern verlegte, so daß Richter im Jahre 1887 die oben erwähnte Oxydformel für das Cineol aufstellen konnte. Diese Formel wurde darauf allgemein angenommen, bis man in der letzten Periode die Konstitutionsformel für das Limonen und Terpineol bzw. Terpin abänderte und die eine doppelte Bindung bzw. die OH-Gruppe in die Isopropylgruppe verlegte. Alsdann ergab sich von selbst, daß das Cineol kein γ-Oxyd, sondern ein δ-Oxyd sein mußte, womit sein optisches Verhalten übereinstimmt. Über die Entwicklung der Formeln genannter Verbindungen sowie über die Feststellung des weiteren Vorkommens des Cineols in ätherischen Ölen und über den Abbau des Cineols innerhalb der nächsten Periode, 1887 bis zur Gegenwart, vgl. man die folgenden Mitteilungen, namentlich auch die Arbeiten v. Baeyers über die Beziehungen des Cineols zum cis- und trans-Terpin (vgl. diese Verbindungen unter Pinen und Terpineol).

Das Cineol ist in der Folgezeit in einer sehr großen Anzahl von ätherischen Ölen aufgefunden worden; sein Vorkommen in der Natur, die Stammpflanzen nach dem natürlichen Pflanzensystem geordnet, gestaltet sich folgendermaßen. Vorweg sei bemerkt, daß das Cineol chemisch in naher Beziehung steht zu den in der Natur weit verbreiteten Terpenen Pinen und Limonen, sowie ferner zu dem sauerstoffhaltigen Körper Terpineol. Wir können von diesen drei Verbindungen aus auch im Laboratorium zum Cineol kommen. Es ist sehr leicht möglich, daß die Pflanze mit Hilfe geringer Mengen organischer Säuren imstande ist, den Übergang dieser Verbindungen in Cineol zu bewirken. Namentlich sei auf das häufige gemeinschaftliche Vorkommen von Pinen und Cineol aufmerksam

gemacht; es ist sehr leicht möglich, daß der genannte Kohlenwasserstoff durch Anlagerung von zwei Mol. Wasser und Abspaltung von 1 Mol. Wasser in Cineol übergeht:



Auffallend erscheint hierbei zunächst, daß das Cineol bisher nur in ätherischen Ölen aufgefunden worden ist, die von Angiospermen stammen, daß es hingegen in Ölen, die von gymnospermen Pflanzen stammen, zu denen z. B. die Pinaceen gehören, deren Öle doch sehr reich an Pinen sind, nicht nachgewiesen worden ist. Unter den Angiospermen liefern besonders viele monokotyle Zingiberaceen ätherische Öle, die Cineol enthalten. Unter den dikotylen Angiospermen sind cineolhaltig besonders die Öle von Lauraceen, Myrtaceen, Labiaten und Kompositen. Wir sehen einen immerhin eng begrenzten Bezirk, wenn wir dabei im Auge behalten, daß es wiederum sehr viele Spezies dieser wenigen Familien sind, die cineolhaltige Öle liefern. Und in diesen Ölen findet sich nun das Cineol, wie erwähnt, häufig vergesellschaftet mit Pinen, aber auch mit Limonen, dem es genetisch ebenfalls sehr nahe steht. Über die Bildung des Cineols in der Pflanze und über seinen ev. Zusammenhang mit dem Eudesmol vgl. letzteres.

Gramineae.

Sch. u. Co. (Sch. **1903**, I, 21) untersuchten ein „Java lemon olie", das vermutlich von einer Andropogonart stammt. In den zuerst übergehenden Anteilen dieses Öles, die nicht mit Bisulfit reagierten, „ließ sich mit Sicherheit Cineol nachweisen; wahrscheinlich ist aber auch Limonen oder ein Gemisch von Limonen und Dipenten darin enthalten."

Iridaceae.

Das ätherische Öl des Safrans (*Crocus sativus* L.) wird aus den gewürzhaften Griffeln gewonnen. Nach Hilger (Naturf. Vers. **1899**, 699; C. **1900**, II, 576) besteht das ätherische Öl des Safrans aus einem Terpen und einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$; die niedrig siedenden Produkte sind Pinen und Cineol. Der Farbstoff des Safrans soll nach der Ansicht von H. ev. in der lebenden Narbe mit Glukose und einem ätherischen Öl glukosidartig verbunden sein (vgl. Originalarbeit).

Zingiberaceae.

Das Zittwerwurzelöl wird durch Wasserdampfdestillation der Knollen von *Curcuma Zedoaria* Roscoe gewonnen; letztere werden hauptsächlich von Ceylon eingeführt. Das Rhizom von Zedoaria ist seit langer Zeit im Gebrauch und wird bereits im 6. Jahrhundert von Aetius usw. erwähnt. Das Zedoariaöl selbst wird in der Taxe von Berlin vom Jahre 1574 aufgeführt. Dehne (Krells, Chem. Journ. **III** [1779], 20) macht Mitteilungen über die Ausbeute. Das Rohöl besitzt: $d = 0{,}990—1{,}01$. Der Hauptsache nach besteht das Öl aus sauerstoffhaltigen Körpern, die zu den Sesquiterpenalkoholen gehören bzw. Ester derselben sind; in den unter 240° siedenden Anteilen wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1890**, II, 53) Cineol nachgewiesen, jedoch ist die Menge des letzteren im Rohöl nur gering.

Das Rhizom von *Kaempferia rotunda* L. liefert nach v. Romburghs Beobachtungen (Sch. **1894**, I, 57) 0,2 % Rohöl: $d_{26} = 0{,}886—0{,}894$; ein geringer Teil davon siedet unter 200°, ein anderer hauptsächlich bei 240°. Das Rohöl hatte $d_{15} = 0{,}945$, $\alpha_D = +13^0 4'$ (100 mm-Rohr), besitzt einen zuerst Kampfer, später Estragon ähnlichen Geruch, welch letzterer vermutlich durch Methylchavicol bedingt sei; nachgewiesen wurde Cineol.

Alpinia officinarum Hance liefert bei der Destillation ihres Wurzelstocks, der schon im Altertum medizinische Anwendung fand, das mehrfach erwähnte Galgantöl. Sch. u. Co. (Sch. **1890**, I, 21) beobachten für das Galgantöl: $d_{15} = 0{,}921$. „Es siedet zwischen 170 und 275°. In dem Öle sind beträchtliche Mengen Cineol enthalten, welches wir durch die bekannte Bromwasserstoffreaktion nachwiesen. Durch den Gehalt an Cineol wird auch das camphorartige in dem Geruch des Galgantöls bedingt“ (siehe auch J. Schindelmeiser, C. **1902**, I, 1063).

Zingiber officinale Roscoe liefert ebenfalls ein unterirdisches Rhizom, das schon bei den Chinesen und Indern zu Gewürzzwecken Anwendung fand. Das Rhizom liefert ca. 2—3 % ätherisches Öl: $d = 0{,}875—0{,}885$; es enthält Kampfen und Phellandren (Bertram und Walbaum, J. pr. II, **49** [1894], 18), Zingiberen (v. Soden und Rojahn, Pharm. Ztg. **45** [1900], 414). Sch. u. Co. (Sch. **1905**, II, 34) destillierten afrikanisches Rhizom; das Rohöl zeigte: $d_{15} = 0{,}8853$, $\alpha_D = -42^0 16'$, $n_D = 1{,}49262$, Sdp.$_5$ zwischen 40 und 125°. „Aus einer der ersten Fraktionen, die bei gewöhnlichem Druck zwischen 170 und 175° destillierte, schied sich auf Zusatz von Jodol in reichlicher Menge die Jodolverbindung des Cineols aus. Diese schmolz nach dem Auswaschen mit Petroläther bei 112° und spaltete beim Kochen mit Natronlauge ein Öl vom Geruch des Cineols ab.“ In den höheren Fraktionen konnten Citral, Borneol und ev. Geraniol nachgewiesen werden.

Aus dem Mitgeteilten sehen wir, daß diese nahe verwandten Pflanzen Rhizome liefern, welche sämtlich einen Gehalt an Cineol aufweisen.

Auch im Paradieskörneröl (*Amomum Melegueta* Roscoe) ist Cineol vorhanden.

Das Malabar Cardamomenöl (*Elettaria Cardamomum* White et Maton) ist nicht zu verwechseln mit dem Cardamomenöl des Handels, welches von den langen Ceylon-Cardamomen (*E. Cardamomum* var. β) gewonnen wird. Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 8) untersuchten ersteres und beobachteten: $d_{15} = 0{,}943$, $\alpha_D = +34^0 52'$; es enthielt ein Acetat. „Die niedrigste, stark nach Cineol riechende Fraktion gab mit Jodol eine kristallinische Abscheidung, welche nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 112—113° schmolz."

Auch das Ceylon-Cardamomenöl (*E. Cardamomum* var. β) enthält nach Sch. u. Co. (Sch. **1897**, I, 49) Cineol.

Das Bengal-Cardamomenöl (*Amomum aromaticum* Roxb.) wurde zu 1,12 % (Sch. **1897**, I, 48) gewonnen: $d_{15} = 0{,}920$, $\alpha_D = -12^0 41'$ (100 mm-Rohr); es enthält nach den Angaben von Sch. u. Co. größere Mengen Cineol.

Das Kamerun-Cardamomenöl (*Amomum Danielli* Hook. f.) wird nach Sch. u. Co. (Sch. **1897**, II, 10) zu ca. 2,33 % gewonnen, $d = 0{,}907$, $\alpha_D = +20^0 34'$. „Es riecht kräftig nach Cineol. Die Anwesenheit dieses Körpers wurde ohne Mühe durch die Hirschsohn'sche Jodolreaktion nachgewiesen."

Die Samen von *Amomum mala* (Deutsch-Ostafrika) liefern (Sch. **1905**, I, 85) ca. 0,76 % Öl. „Wie eine vorläufige Untersuchung ergab, enthält das Öl ebenfalls ziemlich viel Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°) und auch Terpineol. Das Öl destillierte bei 7 mm zwischen 51° und 100° über; $d_{15} = 0{,}9016$; $\alpha_D = -10^0 54'$; S. Z. = 3,5; E. Z. = 1,7; E. Z. nach Acetylierung 67,05."

Piperaceae.

Im Maticoöl (*Piper angustifolium* Ruiz. et Pavon.) wies Thoms (Pharm. Ztg. **49** [1904], 811) Asaron nach; ferner konnte Th. in den niedrig siedenden Anteilen des Öles 10 % noch nicht charakterisierter Terpene und in der Fraktion vom $Sdp._{13} = 70—71^0$ mittels konz. Arsensäurelösung Cineol konstatieren (siehe Sch. **1898**, II, 37).

Magnoliaceae.

Das japanische Sternanisöl (*Illicium religiosum* Sieb.) enthält in den Früchten ein ätherisches Öl, welches von Tardy (Thèse pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Univ. de Paris **1902**, S. 22) in neuerer Zeit näher untersucht wurde. T. extrahierte die getrockneten und pulverisierten Früchte usw. In der Fraktion des Öles vom Sdp. 170—177° wurde hauptsächlich Cineol gefunden.

Lauraceae.

Im Kampferöl (*Laurus Camphora* L.) wurde von Sch. u. Co. (Sch. **1888**, II, 8) Cineol nachgewiesen, „welches wir mit Hilfe der Wallachschen Bromwasserstoffmethode trennen und rein darstellen konnten. Der Gehalt des Camphoröls an Eucalyptol ist freilich nur gering und dürfte 5—6 %

kaum übersteigen". — Für das ätherische Öl aus den Blättern von *Laurus Camphora,* das zu 0,25 % erhalten worden war, stellten Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 84) fest: d_{15} = 0,9058, α_D = − 26° 12′, S. Z. = 0,34, E. Z. = 8,82, E. Z. nach Acetylierung 46,9, Sdp.$_4$ = 35—95°; es wurde darin Pinen nachgewiesen, ev. Kampfen und ferner l-Terpineol. „Weiterhin enthält das Öl große Mengen Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°)." Dieses Blätteröl unterscheidet sich wesentlich von Blätterölen, die Hooper (Pharm. Journ. London **56** [1896], 21) untersuchte.

Das ätherische Öl aus der Rinde von *Cinnamomum Oliveri* Bail. (Australien) gewann Baker (Pharm. Ztg. **42** [1897], 859) zu 0,751 %: d = 1,001, α_D = + 22° bis + 22,3°. Die niedrig siedende Fraktion gab die Jodol-Cineolreaktion; sie kann jedoch nur wenig Cineol enthalten. — Auch das ätherische Öl von *Cinnamomum Loureirii* enthält Cineol (Sch. **1904**, II, 100); daneben finden sich auch Linalool und ferner 27 % Aldehyde, die größtenteils aus Citral bestehen.

Im Apopinöl (*Laurus* spec.) konnte Keimazu (Journ. of the Pharm. Soc. of Japan, März **1903**) Cineol mittels der Jodolreaktion und des Jodwasserstoffcineols vom Smp. 53—54° nachweisen.

Das Lorbeerbeeren- und -blätteröl (*Laurus nobilis*) enthält Cineol (Wallach, A. **252** [1889], 97; Müller, B. **25** [1892], 547). Im Lorbeerblätteröl konnte Molle (Diss. Basel **1903**) ebenfalls große Mengen von Cineol konstatieren.

Auch das ätherische Öl von *Oreodaphne californica* zeichnet sich durch einen Gehalt an Cineol aus (Sch. **1890**, II, 53).

In dem Blätteröl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees (Java), das Sch. u. Co. (Sch. **1905**, I, 87) durch Wasserdampfdestillation zu 5,42 % erhielten, konnte im Gegensatz zum ätherischen Öl aus der Rinde hauptsächlich Citral zu ca. 30 % konstatiert werden; „in den nichtaldehydischen Anteilen wurde Cineol nachgewiesen (Smp. der Jodolverbindung 111°)".

Das ätherische Öl von *Umbellularia californica* Nutt. (Kalifornien) wurde in letzter Zeit von Power und Lees (Soc. **85** [1904], 629) näher untersucht; in dem von 150—250° siedenden Öl konnten 6 % l-Pinen, 20 % Cineol, 10 % Eugenolmethyläther und kleine Mengen Safrol nachgewiesen werden, außerdem zu ca. 60 % das Umbellulon $C_{10}H_{14}O$.

In dem ätherischen Öl aus der Rinde von *Ocotea usambarensis* Engl. wiesen Schmidt und Weilinger (B. **39** [1906], 653) neben 1 % Myristinaldehyd, 40 % l-Terpineol, 10 % Sesquiterpenen, 4 % Estern usw. auch die Anwesenheit von 40 % Cineol nach.

Leguminosae.

Für das Carquejaöl (*Genista tridentata*; Brasilien) konnten Sch. u. Co. (Sch. **1896**, I, 70) feststellen: d = 0,9962, α_D = − 31° 15′, V. Z. = 190,5. 75 % des Öles siedeten zwischen 200 und 300°; im Vorlauf konnte eine kleine Menge Cineol konstatiert werden.

Rutaceae.

In einem Rautenöl (*Ruta graveolens*) konnte von Power und Lees (Soc. **81** [1902], 1585) die Anwesenheit von Cineol festgestellt werden; weitere Versuche müssen entscheiden, ob das Cineol in verschiedenen Rautenölen als stets auftretender Bestandteil vorkommt.

Canellaceae.

Das Weißzimtöl (*Canella alba* Murray; Westindien), gewonnen aus der Rinde, enthält nach Sch. u. Co. (Sch. **1890**, II, 53) unter anderem Cineol.

Myrtaceae.

Im Myrtenöl (*Myrtus communis* L.) wurde von Jahns (Ar. **227** [1889], 174) Cineol aufgefunden. — Das ätherische Öl der Chekenblätter (*Myrtus Cheken* Spr.) enthält nach Weiss (Ar. **226** [1888], 666) ebenfalls Cineol und gleicht dem Öl von *Eucalyptus Globulus*, enthält aber weniger Cineol.

Das Pimentöl (*Pimenta officinalis* Lindl.; Westindien) wurde neuerdings Sch. **1904**, I, 79) näher untersucht, und zwar eingehend der Vorlauf. „Die niedrig siedenden Anteile (Sdp. 40—50° [5 mm]) wiesen einen ausgesprochenen Geruch nach Cineol auf. Nachdem durch Behandeln mit 3%iger Permanganatlösung etwa vorhandene Terpene und andere leicht oxydierbare Substanzen zerstört waren, wurde das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf abgeblasen und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Zwischen 170 und 180° gingen etwa 2 g über, die nach Wallach u. Gildemeister (A. **246**, 268) mittels Permanganat zur Cineolsäure vom Smp. 202—203° oxydiert wurden“ usw.

Die ätherischen Öle, welche aus den verschiedenen Melaleucaarten durch Destillation der Blätter und frischen Zweigspitzen gewonnen werden, enthalten häufig Cineol. So besteht das Cajeputöl (*M. Leucadendron* L. und *M. minor* Smith; vgl. oben) hauptsächlich aus Cineol. Ferner kommen in dem Niaouliöl (*M. viridiflora* Brong. et Gris.) ca. 66% Cineol vor (Bertrand, C. r. **116** [1893], 1070 und Voiry, Thèse, Paris **1888**). — Auch das ätherische Öl von *M. acuminata* F. v. M. weist Cineol auf (Sch. **1892**, I, 44). „Es ist ein farbloses Öl von schwach an Wacholderbeeren erinnerndem Geruch. Spez. Gew. 0,892. Opt. Dreh. — 15° 20′. Das Öl enthält viel Cineol.“ — Gleiches (Sch. **1892**, I, 44) wird über das ätherische Öl von *M. uncinata* R. Br. berichtet. „Spez. Gew. 0,925. Opt. Dreh. + 1° 40′. Die Hauptmenge siedet zwischen 175 und 180°. Die niedrigst siedende Fraktion besitzt einen ausgesprochenen spik- oder rosmarinartigen Geruch. Die zweite Fraktion riecht rein nach Cineol, welches den vorwiegenden Bestandteil des Öles ausmacht. Die höchst siedenden Anteile bestehen wahrscheinlich aus Terpineol.“ — Auch im *M. decussata* ist Cineol vorhanden.

Das Genus *Eucalyptus*, welches ebenfalls zu den Myrtaceen gehört,

zeichnet sich durch große Mannigfaltigkeit an Arten aus, welche reich an ätherischen Ölen sind. Wie wiederholt erwähnt, können die Eucalyptusöle in cineol-, citronellal-, citralhaltige und pfefferminzartig riechende Öle eingeteilt werden. Zur ersten Klasse, welche Cineol enthält, gehören Öle, die für den Handel sehr wichtig sind. Das ätherische Öl von *Euc. Globulus* Labill. ist das wichtigste und in ihm wurde zuerst das Eucalyptol (vgl. oben) von Cloëz im Jahre 1870 nachgewiesen; Jahns zeigte später, daß das Eucalyptol identisch ist mit Cineol. Der Hauptbestandteil dieses Öles ist Cineol.

Das ätherische Öl von *E. odorata* Behr. wurde von Maiden (The useful native plants of Australia. London und Sydney **1889**, S. 272) untersucht. Sch. u. Co. (Sch. **1889**, I, 19) fanden, daß das Öl starke Cineolreaktion gibt. Auch das ätherische Öl von *E. cneorifolia* soll Cineol enthalten. Ebenso das Öl von *E. oleosa* F. v. Müll. (Maiden, a. a. O., S. 272 und Wilkinson, Proc. of the Roy. Soc. of Vict. **1893**, S. 195).

Über das ätherische Öl von *E. dumosa* berichten Sch. u. Co. (Sch. **1889**, II, 26): „Ein kürzlich untersuchtes Öl von *Eucalyptus dumosa* enthielt ebenfalls reichliche Mengen Cineol."

Über das ätherische Öl von *E. amygdalina* Labill. finden wir bei Wallach und Gildemeister (A. **246**, 278) angegeben, daß das Öl hauptsächlich aus Phellandren bestehe, dagegen nur wenig Cineol enthalte; vgl. Semmler (B. **36** [1903], 1749).

Hingegen wurde vom Öl aus *E. rostrata* Schlechtd. festgestellt (Sch. **1891**, II, 40; **1898**, II, 26): „Wir ermittelten ein spezifisches Gew. von 0,924 bei 15°, die optische Drehung + 12° 58′ bei 100 mm Röhrenlänge. Das Öl besitzt einen starken Geruch nach Valeraldehyd und enthält reichliche Mengen von Cineol". — Ebenso weist das Öl von *E. populifera* Hook. (Sch. **1893**, I, 28) ziemlich viel Cineol neben Cuminaldehyd auf. — *E. corymbosa* Smith liefert ebenfalls (Sch. **1893**, I, 28) ein Öl, das stark cineolhaltig ist.

Die ätherischen Öle von *E. microcorys* und *E. Baileyana* (Sch. **1888**, I, 19) schließen sich demjenigen von *E. Globulus* an: „Sie enthalten wie dieses Terpen ($C_{10}H_{16}$) und Eucalyptol ($C_{10}H_{18}O$), von letzterem jedoch weit weniger wie *Eucalyptus Globulus*, d. h. nur ca. 30 %."

Über das Öl von *E. Risdonia* berichten Sch. u. Co. (Sch. **1894**, I, 29). „Das Öl besitzt ein spez. Gew. von 0,915, die opt. Dreh. ist − 4° 49′ bei 100 mm Röhrenlänge. Das Öl ist von sehr angenehm mildem Geruch, ziemlich reich an Eucalyptol, enthält aber nebenbei auch Phellandren." — Auch das Öl von *E. Leucoxylon* F. v. Müll. soll Cineol enthalten.

Vom ätherischen Öl von *E. hemiphloia* F. v. Müll. sagen Sch. u. Co. (Sch. **1893**, I, 28): „rotbraunes Öl, enthält große Mengen von Cuminaldehyd und auch viel Cineol." Neuerdings liegt eine Untersuchung von Smith (Journ. and Proc. of the Royal Soc. of N. S. Wales **34** [1900]) vor, durch die er die Gegenwart des Aldehyds Aromadendral und von Cineol in dem Öle beweist. — Über das Öl von *E. crebra* F. v. Müll. berichten

Sch. u. Co. (Sch. **1893**, I, 28): „Hellgelbes, dem Öl von *Eucalyptus Globulus* sehr nahe kommendes Öl. Sehr reich an Cineol.“

Das Öl von *E. macrorrhyncha* F. v. Müll. weist wenig Phellandren, Cineol und Eudesmol auf; ebenso das Öl von *E. capitellata* (Baker und Smith, Journ. and Proceed. of Pharm. Roy. Soc. of New S. Wales **32** [1898], 104). Nach denselben Forschern ist ein Cineolgehalt in *E. eugenioides* Sieb. vorhanden.

Sch. u. Co. (Sch. **1898**, II, 26) finden vom Öl aus *E. rostrata* Schlecht., daß es einen hohen Cineolgehalt habe, daß das Öl von *E. obliqua* L'Hérit. neben Cineol (Jodolreaktion) Phellandren enthalte, schließlich daß der Cineolgehalt des Öles von *E. punctata* D. C. nach dem Phosphorsäureverfahren bestimmt 46,4—64,5 $^0/_0$ betrage, während es Phellandren nicht enthalte.

In dem Öl von *E. loxophleba* Benth. (Parry, Pharm. Journ. London **61** [1898], 198) kommt Cineol neben Phellandren vor. — Auch die Öle von *E. dextropinea* Baker und *E. laevopinea* Baker weisen d- bzw. l-Pinen und Cineol auf (Baker und Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of. N. S. Wales **32** [1898], 195).

Baker (Proc. of the Linnean Soc. of. N. S. W. **1900**, 4) zeigt, daß das ätherische Öl von *E. angophoroides* viel Phellandren, etwas Pinen und 26 $^0/_0$ Cineol enthält, ferner ist im Öl von *E. intermedia* wenig Cineol, ebenso im Öl von *E. lactea* und *E. ovalifolia* wenig Cineol vorhanden; ferner enthält das Öl von *E. polybractea* größere Mengen Cineol neben etwas Pinen, *E. umbra*, *E. Wilkinsonia* und *E. Woollsiana* enthalten nur wenig Cineol.

Baker (Proc. Linn. Soc. of. N. S. Wales **1900**, Tl. II, S. 303) findet, daß das Öl von *E. intertexta* ca. 37 $^0/_0$ Cineol enthalte, daß jenes von *E. Morrisii* ca. 50—60 $^0/_0$ Cineol aufweise, jenes von *E. viridis* weniger als 10 $^0/_0$, dasjenige von *E. vitrea* bis zu 26 $^0/_0$ Cineol und das von *E. melliodora* ca. 28 $^0/_0$ Cineol (vgl. auch Baker und Smith, The Chem. and Drugg. **57** [1900], 294 und Parry, The Chem. and Drugg. **58** [1901], 588).

Baker und Smith (Sch. **1904**, II, 28 ff.) geben an, daß Cineol außer in den bereits erwähnten Eucalyptusarten noch vorkommt in den ätherischen Ölen aus: *E. Bäuerleni* F. v. M., *E. propinqua* D. u. M.; *E. affinis* D. u. M., *E. paludosa* R. T. B., *E. maculata* Hook., *E. quadrangulata* D. u. M., *E. conica* D. u. M., *E. Bosistoana* F. v. M., *E. polyanthema* Sieb., *E. Behriana* F. v. M., *E. Rossi* R. T. B. und H. G. S., *E. pendula* A. Cunn., *E. dealbata* A. Cunn., *E. maculosa* R. T. B., *E. camphora* R. T. T., *E. squamosa* D. u. M., *E. Bridgesiana* R. T. B., *E. goniocalyx* F. v. M., *E. bicolor* A. Cunn., *E. viminalis* (var. *α*), *E. longifolia* Link., *E. Maideni* F. v. M., *E. pulverulenta* Sims., *E. cinerea* F. v. M., *E. cordata* Labill., *E. Smithii* R. T. B., *E. sideroxylon* A. Cunn., *E. Cambageï* D. u. M., *E. stricta* Sieb., *E. gracilis* F. v. M., *E. fastigata* D. u. M., *E. piperita* Sm., *E. virgata*.

Verbenaceae.

Das ätherische Öl von *Vitex trifoliata* L. wurde im chem. Laboratorium des botan. Gartens in Buitenzorg destilliert. Die Blätter werden in Indien

als Heilmittel gegen verschiedene Krankheiten benutzt. Der Geruch des Öles (Sch. **1894**, II, 74) ist angenehm gewürzhaft, etwas kampferartig. „Letztere Eigenschaft wird durch die Anwesenheit von Cineol bedingt, welches durch die Hirschsohnsche Jodolreaktion nachgewiesen wurde.“

Labiatae.

Im Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis* L.) wies Weber (A. **238** [1887], 89) Cineol nach. — Das spanische Rosmarinöl enthält (Sch. **1902**, I, 81) ebenfalls Cineol.

Im Lavendelöl (*Lavandula Spica α* L.) kommt das Cineol nur spurenweise vor. Sch. u. Co. (J. pr. II, **45**, 590; Sch. **1893**, II, 25; Sch. **1903**, I, 41) berichten, „um größere Gewißheit über die Gegenwart von Cineol zu erhalten, wurde das in der Fraktion vorhandene Linalool durch Erwärmen mit Ameisensäure zerstört. Das Öl, durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden und über Na destilliert, siedet von 165—185° und gab jetzt sowohl mit Bromwasserstoff, als auch mit Jodol sogleich eine deutliche Cineolreaktion. Es zeigte sich also, daß auch im echten Lavendelöl zwar Cineol vorkommt, die Menge aber sehr gering ist“ usw. — Das Spiköl (*Lavandula Spica β* L.) enthält mehr Cineol, und zwar ca. 10% (Voiry, C. r. **106** [1888], 551 und Bouchardat und Voiry, C. r. **117**, 53, 1094). — Auch das spanische Spiköl (Sch. **1902**, I, 80) enthält Cineol.

Von dem ätherischen Öl von *Lavandula dentata* L. geben Sch. u. Co. an (Sch. **1889**, II, 54): „Das spez. Gew. des Öles ist 0,926 bei 15°. Es geht fast vollständig zwischen 170 und 200° über. Cineol wurde von uns ebenfalls nachgewiesen. Es zeigt im Geruch ebenfalls starke Anklänge an Rosmarinöl und Camphor.“

Ebenso wurde im ätherischen Öl von *Lavandula Stoechas* L. in den am niedrigsten siedenden Anteilen Cineol nachgewiesen (Sch. **1889**, II, 54).

Das ätherische Öl von *Lavandula pedunculata* Cav. (Sch. **1898**, II, 33) lieferte in der ersten Fraktion wenig Cineol.

In dem Salbeiöl (*Salvia officinalis* L.) konnte Wallach (A. **252** [1889], 103) Cineol nachweisen; ebenso kommt dieses Oxyd im spanischen Salbeiöl vor (Sch. **1902**, I, 80).

Das Ysopöl (*Hyssopus officinalis* L.) soll nach den Untersuchungen von Genvresse und Verrier (Chem. Ztg. **26** [1902], 501) ein Cineol enthalten, das zwar bei 176° siedet und mit Bromwasserstoff eine kristallinische Verbindung liefert, die aber durch Wasser nicht zerlegt werden kann.

Im spanischen Majoranöl (*Origanum Majorana* L.) (Sch. **1902**, I, 80) ist ebenfalls das Cineol ziemlich reichlich vertreten.

Das Basilicumöl (*Ocimum Basilicum*) wechselt sehr in seiner chemischen Zusammensetzung. Im Basilikumöl von Réunion wiesen Bertram und Walbaum (Ar. **235**, 176) Cineol nach, ebenso im deutschen Basilikumöl; in letzterem war jedoch bereits vorher von Hirschsohn (Pharm. Ztg. für Rußland **32** [1893], 419) Cineol festgestellt worden.

Im amerikanischen Pfefferminzöl (*Mentha piperita*) konnten Power und Kleber (Ar. **232**, 639) Cineol konstatieren. — Desgleichen wurden im Öl von *Mentha viridis* L. (Krauseminzöl), und zwar in dem russischen (Sch. **1898**, I, 28), Cineol und l-Limonen, zusammen etwa 20 % nachgewiesen.

Compositae.

Das ätherische Öl von *Osmithopsis asteriscoides* (Südafrika) dürfte ebenfalls Cineol enthalten (G. u. H., S. 877).

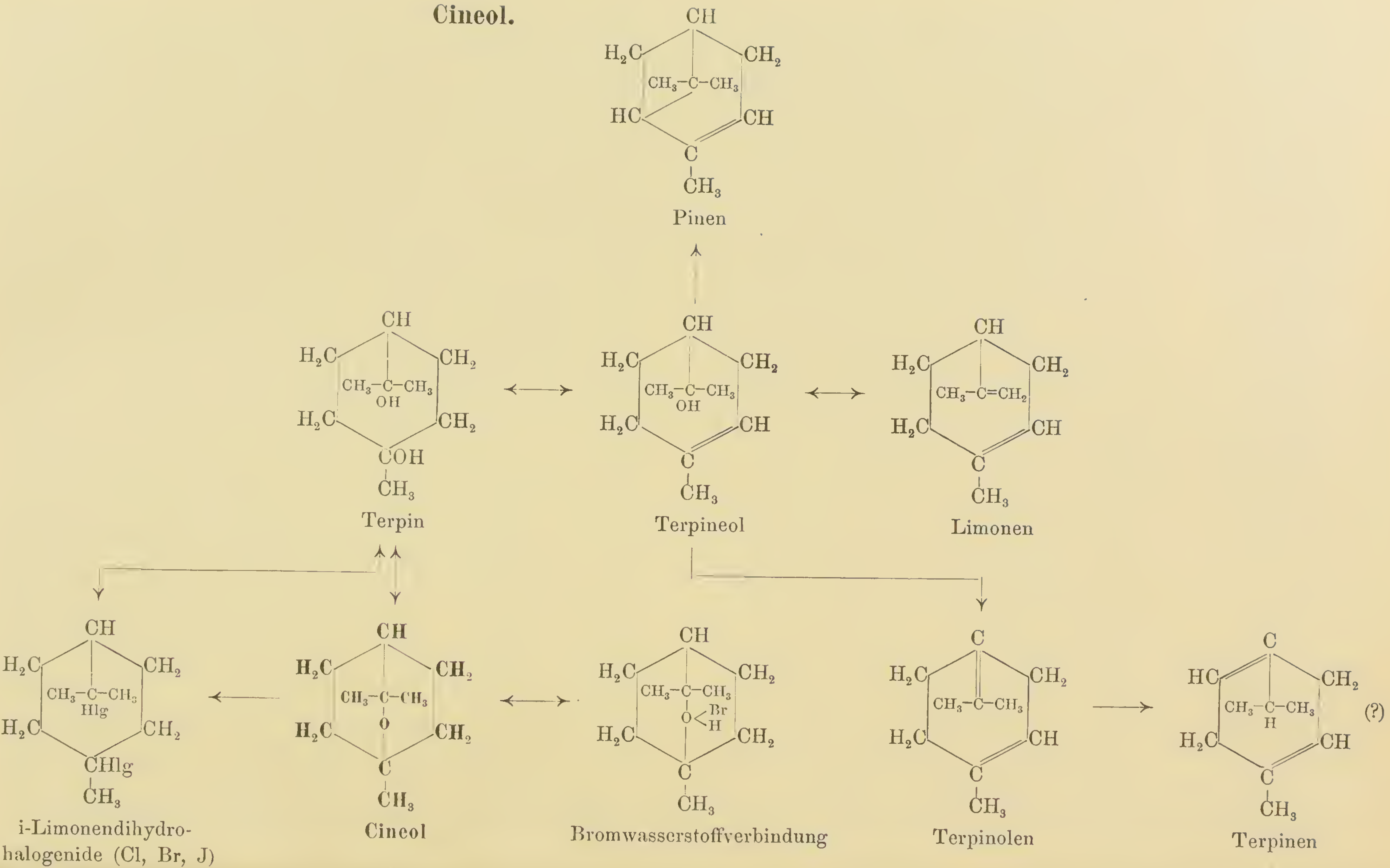
Auch im ätherischen Öle von *Achillea Millefolium* (Schafgarbenöl) wurde (Sch. **1894**, II, 55) die Anwesenheit von Cineol konstatiert, jedoch nicht in beträchtlichen Mengen; dieses Vorkommen im Schafgarbenöl wurde von Aubert (C. **1902**, II, 798; Am. **24** [1902], 778) festgestellt. Ebenso findet sich Cineol (Sch. **1894**, II, 27) im Ivaöl (*Achillea moschata*). — Gleichfalls nach einer Beobachtung von Sch. u. Co. (G. u. H., S. 891) ist die Anwesenheit von Cineol im Beifußöl (*Artemisia vulgaris* L.) anzunehmen. — Im japanischen Beifußöl (Yomugiöl) konnte (Sch. **1903**, II, 81) die Gegenwart von Cineol durch die Jodolverbindung bewiesen werden. Das Vorkommen des Cineols im Wurmsamenöl (*Artemisia maritima* L.) ist oben ausführlich abgehandelt worden. — Das Öl von *Artemisia herba alba* wurde von Grimal (Bl. III, **31** [1904], 694) in Fraktionen zerlegt, in denen sich unter anderem Cineol nachweisen ließ.

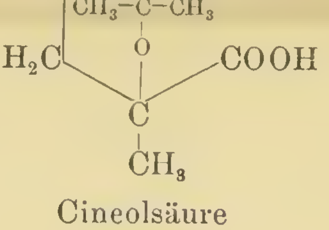
Aus den Angaben über das Vorkommen des Cineols ist zu ersehen, daß sich dieses Oxyd in sehr vielen Ölen findet und wiederholt sogar als Hauptbestandteil, wie im Cajeput-, Wurmsamen- sowie in verschiedenen Eucalyptusölen, angetroffen wurde; häufig jedoch kommt es nur in geringer Menge vor. Besonders reich an ätherischen Ölen, die Cineol enthalten, ist die Familie der Myrtaceen und innerhalb dieser wiederum das Genus *Eucalyptus*. Es ist jedoch nicht zweifelhaft, daß das Cineol auch sonst noch vielfach in ätherischen Ölen konstatiert werden wird.

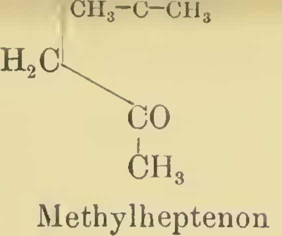
Zur Isolierung und quantitativen Bestimmung des Cineols ist folgendes zu bemerken. Man unterwirft das zu untersuchende Öl der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck und prüft die zwischen 175 und 180° übergehenden Anteile auf Cineol. Handelt es sich um quantitative Abscheidung, so kann man die Grenzen der Temperaturgrade noch etwas weiter nehmen. Über die Identifizierung vgl. man weiter unten. Die quantitative Abscheidung gestaltet sich je nach der Anwesenheit anderer Verbindungen mehr oder weniger schwierig. Wir können das Cineol entweder abscheiden 1. nach der Halogenwasserstoffmethode, 2. nach der Phosphorsäuremethode und 3. nach der Fraktionierungs- bzw. Abkühlungsmethode.

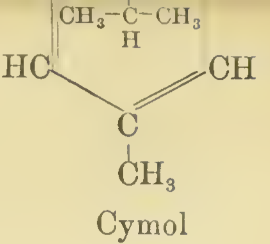
1. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sind imstande, sich mit Cineol zu verbinden; diese Additionsfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren wurde bereits von Völckel entdeckt. Zur Abscheidung benutzt man am besten

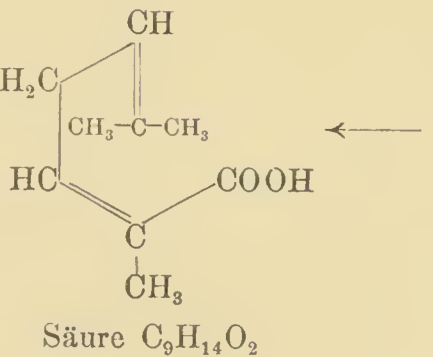
Cineol.

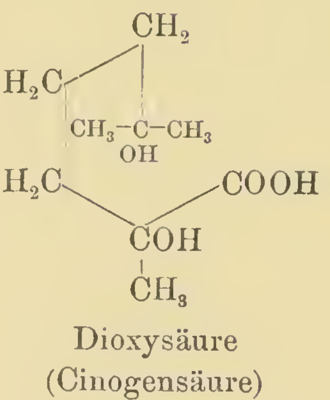

Pinen
Terpin
Terpineol
Limonen
i-Limonendihydro-
halogenide (Cl, Br, J)
Cineol
Bromwasserstoffverbindung
Terpinolen
Terpinen
(?)

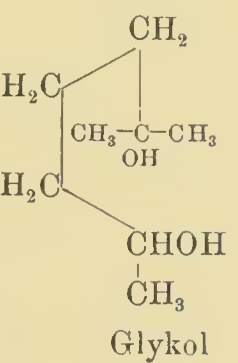

Cineolsäure

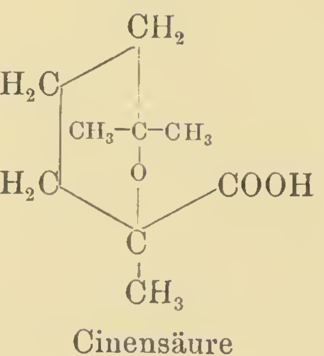

Methylheptenon

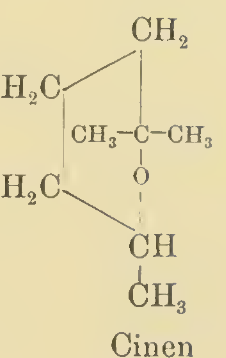

Cymol


Säure $C_9H_{14}O_2$


Dioxysäure
(Cinogensäure)


Glykol


Cinensäure


Cinen

Bromwasserstoff, indem man das zu untersuchende Öl mit dem gleichen oder mehrfachen Volumen Petroläther verdünnt und stark abkühlt; alsdann leitet man so lange trocknen HBr ein, als sich noch eine Fällung bemerkbar macht. Das Bromwasserstoff-Cineol wird so schnell als möglich abgesaugt und mit stark abgekühltem Petroläther nachgewaschen. Zur Kontrolle leitet man in die Mutterlaugen von neuem HBr und sammelt die einzelnen Niederschläge. Das gesamte Bromwasserstoffcineol wird mit Wasser zersetzt und die Menge des abgeschiedenen Cineols gemessen bzw. gewogen (Hell und Ritter, B. **17**, 1977, 2610 bzw. Wallach und Brass, A. **225**, 291).

2. Ebenso wie sich die Halogenwasserstoffsäuren mit Cineol verbinden, vereinigt sich auch Phosphorsäure mit diesem Oxyd (Scammel, D. R. P. 80118; Frdl. **IV**, 1308 und Helbing und Passmore, Helbings Pharmacological Record Nr. **24**, London 1893) zu einer Verbindung $C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$. Man versetzt z. B. 10 g des zu untersuchenden Öles tropfenweise mit einer konz. Phosphorsäurelösung (spez. Gew. 1,75), wobei gut gekühlt wird. Der Endpunkt der Reaktion ist erreicht, sobald ein Tropfen Phosphorsäure eine dunkelrote Färbung hervorruft. Alsdann wird die kristallinische Doppelverbindung schnell abgepreßt und gewogen. Man erhält den Prozentgehalt an Cineol, indem man die ermittelte Menge mit 6,11 multipliziert. Zu dieser Methode ist zu bemerken, daß nach ihr nicht sämtliches Cineol erhalten wird (Kebler, Am. Journ. Pharm. **70** [1898], 492) erhielt 62,14 % anstatt 100 %; über eine Abänderung des Phosphorsäureverfahrens durch Kebler vgl. dessen Originalarbeit).

3. Nach der Fraktionierungs- und Abkühlungsmethode (Helbings Pharmacol. Record **8**, London 1892) fraktioniert man das zu untersuchende Öl, fängt die einzelnen Anteile von 2 zu 2° auf, kühlt sie bis auf -18^0 ab, impft mit einem Cineolkristall und sammelt durch Absaugen das ausgeschiedene kristallisierte Cineol. Es ist ohne weiteres klar, daß diese Bestimmungsmethode zu niedrige Werte geben muß. — Bei einiger Übung erhält man nach Methode 1 die am besten stimmenden Werte.

Zur **künstlichen Darstellung des Cineols** ist zu bemerken, daß der Beginn derselben weit zurückliegt, daß bereits List u. Oppenheim Cineol in Händen hatten, als sie Terpinhydrat mit wasserentziehenden Mitteln behandelten; natürlich haben sie die Anwesenheit dieses Körpers in ihrem Reaktionsprodukt nicht erkannt. Erst Wallach (A. **231**, 18) zeigte, daß bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Terpinhydrat Cineol in kleinen Mengen entsteht, daß aber auch beim mehrstündigen Kochen von Terpin mit wäßriger Phosphorsäure ($d = 1{,}11$) Cineol gebildet wird (W., A. **239**, 21). Späterhin kommen auch Bouchardat und Voiry (A. ch. VI, **16** [1889], 252) auf diese Darstellung zurück. v. Baeyer (B. **26**, 2866) betont alsdann, daß das Cineol das Anhydrid des cis-Terpins ist, da es selbst in cis-Derivate übergeht, so z. B. in cis-Dipentendihydrobromid usw. Die cis- und trans-Isomerie wird beim Terpin und seinen Derivaten dadurch hervorgerufen, daß die an C_1 gebundene Hydroxylgruppe auf derselben oder auf entgegengesetzter Seite des Ringes liegt wie die hydroxylierte Isopropylgruppe.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß, wenn cis-Stellung vorhanden ist, die Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen unter Oxydbildung vor sich gehen kann, im entgegengesetzten Falle dagegen nicht (vgl. Terpinhydrat)

Physik. Eig. des Cineols. Betreffend einige physikalische Angaben vgl. oben die Einleitung, besonders die älteren Arbeiten von Voelckel, Kraut und Wahlforss usw.

Hell und Ritter (B. **17** [1884], 1977): für aus der Salzsäureverbindung regeneriertes Cineol: Sdp. 172,5° (unkor.).

Sch. u. Co. (Wallach, A. **239**, 22): erstarrt in der Kälte.

Wallach und Brass (A. **225** [1884], 295) für regeneriertes Cineol: Sdp. 176—177°, d_{16} = 0,92297 (aus Wurmsamenöl).

Jahns (B. **17**, 2943) für regener. Cineol aus Eucalyptusöl: Sdp. 176 bis 177°, d_{16} = 0,923, opt. inaktiv.

Gladstone (J. **1872**, 815) für Cajeputöl: d_{20} = 0,9160, Sdp. 174°, n_D = 1,4532, Disp. = 0,0213. — Vgl. auch oben Kanonnikow.

Bouchardat und Voiry (A. ch. VI, **16** [1889], 252) für künstliches Cineol: Sdp. 175°, d = 0,934, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei −1° bis −3°.

Wallach und Pulfrich (A. **239**, 22; **245**, 195): Sdp. 176°, d_{20} = 0,9267, n_c = 1,4559, n_D = 1,45839.

Über Mol.-Verbrennungswärme des Cineols 1460,1 Kal. vgl. Louginine (A. ch. VI, **18**, 401).

Sch. u. Co. (Sch. **1890**, II, 53) für das reine Präparat: Spez. Gew. 0,930, Sdp. 176—177°."

Sch. u. Co. (Sch. **1895**, I, 34): d_{15} = 0,930, Sdp. 176°, optisch inaktiv, Smp. des erstarrten Eucalyptols −1° C.

Physiol. Eig. des Cineols. Das Cineol besitzt charakteristischen, am meisten an den des Kampfers erinnernden Geruch.

Chem. Eig. des Cineols. Die Natur des Cineols als gesättigtes Oxyd bedingt die relative Beständigkeit dieses Moleküls, so daß es unzersetzt über metallischem Natrium destilliert werden kann; auch im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur erhitzt, erweist sich das Cineol beständig. — Charakteristisch für das Oxyd Cineol ist seine Fähigkeit Additionsprodukte mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, mit α- und β-Naphtol, mit Resorcin, mit Pyrogallol, Jodol usw. zu bilden. Man kann das Cineol direkt zur Reindarstellung komplexer Säuren benutzen (v. Baeyer und Villiger, B. **35**, 1206).

Gegen Reduktionsmittel ist das Cineol sehr beständig. Molle (Diss. Basel **1903**; s. auch Thoms und Molle, Ar. **242**, 181) reduzierte Cineol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und metallischem Quecksilber als jodbindendem Mittel durch einstündiges Erhitzen auf 220—225°. M. erhielt hierbei einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, den er „Cineolen" nannte und einen polymeren Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$; das Cineolen zeigte Sdp. 165—170°, d_{18} = 0,8240, n_D = 1,45993 und war optisch in-

aktiv, Brom wird von ihm nicht addiert, sondern bei der Anlagerung wird sofort Bromwasserstoff abgespalten; bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Cineolen entsteht α-2-Cymolsulfosäure. M. spricht das Cineolen an als p-Menthen-Δ^2; danach wäre das Cineolen ein Menthen, womit auch die physikalischen Daten übereinstimmen. Die Lage der doppelten Bindung jedoch muß erst noch weiterhin festgestellt werden. — Wir müssen annehmen, daß wir bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Cineol zunächst zum Limonendijodhydrat kommen, das alsdann weiterhin z. T. reduziert wird, z. T. aber auch HJ abspaltet.

Verbindungen des Cineols mit freien Halogenen. Cineolbromid $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$. Bei der Einwirkung von Cl auf Cineol sind bisher keine faßbaren Produkte gewonnen worden. — SCHMIDL (J. **1864**, 480) ließ Brom auf Cineol des Cajeputöls einwirken und erhielt hierbei ein Öl, aus dem sich das Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ vom Smp. 60° (unreines i-Limonentetrabromid) absetzte. — WRIGHT und LAMBERT (B. **7**, 598) ließen ebenfalls Brom auf Cineol aus Cajeputöl einwirken und erhielten eine Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2O$, welche sich beim Erhitzen umsetzte in $C_{10}H_{14} + 2HBr + H_2O$. — HELL und RITTER (B. **17**, 1976) stellen das Bromid $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot Br_2$ dar. — WALLACH und BRASS (A. **225**, 303) ließen Brom auf eine Lösung von Cineol in Petroläther unter guter Kühlung einwirken, wobei sie rote Kristalle von nicht ganz konstanter Zusammensetzung, jedoch auf $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$ hinweisend, erhielten. W. und B. sprechen dies Produkt als Bromadditionsprodukt an; es zersetzt sich leicht, wobei z. T. Cineol zurückgebildet wird. Bei längerem Stehen im verschlossenen Gefäß bildet sich aus ihm i-Limonentetrabromid vom Smp. 125,5° (vgl. SCHMIDL, a. a. O.). — Das Bromid $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot Br_2$ wird nach WALLACH (A. **230**, 228) gewonnen, wenn weniger Brom angewendet wird.

Cineoljodid $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot J_2$. HIRZEL (J. **1855**, 655) beschäftigt sich mit der Anlagerung von Jod an Cineol; einen sehr gut kristallisierten Körper erhielten bei dieser Reaktion KRAUT und WAHLFORSS (A. **128** [1863], 294), den sie als $C_{10}H_{18}O + J + 2H_2O$ ansprechen. — HELL und RITTER (B. **17**, 1976) beschäftigen sich ebenfalls mit der Anlagerung von Jod an Cineol. — WALLACH und BRASS (A. **225**, 306) stellten alsdann fest, daß bei dieser Einwirkung unter anderm Kristalle von der Zusammentzung $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot J_2$ entstehen, eine Verbindung, die beständiger ist als das Bromid. — Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß sich das Cineol der Bruttoformel der entstehenden Verbindungen nach sowohl mit 1 Atom Halogen, als auch mit 2 Atomen verbinden kann.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cineol. Cineolhydrochlorid $C_{10}H_{18}O \cdot HCl$ bzw. $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HCl$ (?). VÖLCKEL (A. **87**, 315) läßt HCl auf Cineol einwirken und erhält hierbei ein sehr loses Additionsprodukt, jedoch nicht in analysenreinem Zustande. — Auch HIRZEL (GMELINS Handb. d. Chemie IV. Aufl. **7**, 297) stellt das Additionsprodukt dar. HELL und STÜRCKE (B. **17**, 1975) isolieren dieses Additionsprodukt, konstatieren den Smp. 30—35° und geben der Verbindung die Formel $C_{10}H_{18}O \cdot HCl$; bei ihrer Darstellung muß man

für gute Kühlung sorgen. — WALLACH und BRASS (A. **225**, 297) findet für das Anlagerungsprodukt die Zusammensetzung $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HCl$.

Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$. WALLACH und BRASS (A. **225**, 300) geben an, daß sich das Cineol mit Bromwasserstoff ebenso verbindet wie mit Chlorwasserstoff. Jedoch erst HELL und RITTER (B. **17**, 2609) analysieren diese Verbindung, stellen die Zusammensetzung zu $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$ fest und finden den Smp. 33—35°. — WALLACH u. GILDEMEISTER (A. **246**, 280) erhalten dieselbe Formel, bestimmen aber den Smp. zu 56—57°. Diese Bromwasserstoffverbindung eignet sich besonders zum Nachweis von Cineol, wenn man letzteres mit Petroläther verdünnt und in die gut getrocknete und abgekühlte Lösung HBr einleitet.

Man hat versucht, das Cineolhydrojodid ebenfalls darzustellen. HELL und RITTER (B. **17**, 2611) beobachteten beim Einleiten von HJ in Wurmsamenöl hellgelbe Kristallnadeln, die aber sehr leicht zersetzlich waren, alsbald schied sich aus ihnen Wasser ab und es bildete sich das Cinenhydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$ (i-Limonen-). — WALLACH und BRASS (B. **225**, 300) nahmen beim Einleiten von HJ die Bildung einer festen Verbindung von sehr geringer Beständigkeit wahr; bei weiterem Einleiten erstarrte die Masse zu einem Kristallbrei, der aber nicht das Anlagerungsprodukt von HJ an Cineol war, sondern i-Limonen-Dijodhydrat vom Smp. 78,5°.

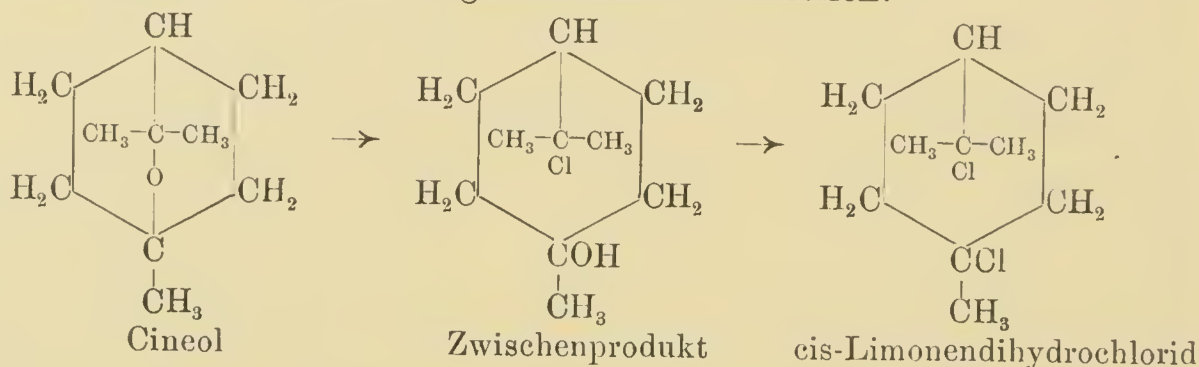
Während wir bei der Einwirkung von HCl und HBr auf Cineol noch das Anlagerungsprodukt fassen können, ist dies bei der Einwirkung von HJ nicht mehr möglich, sondern wir kommen unter Wasserabspaltung sofort in den Limonentypus. Dieselbe Umlagerung findet auch statt, wenn wir HCl und HBr längere Zeit auf Cineol einwirken lassen.

i-Limonendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$. HELL und RITTER (B. **17**, 1978) leiteten in erwärmtes Cineol Salzsäure ein und erhielten das Cinendihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, das zwischen 40 und 50° vollkommen erstarrte. Durch Salzsäureabspaltung erhielten H. und R. aus diesem Produkt Cinen $C_{10}H_{16}$. — WALLACH und BRASS erhielten durch Einleiten von Salzsäure (A. **225**, 298) in Cineol als Endprodukt schließlich ebenfalls $C_{10}H_{16}$. Es ist dieser Kohlenwasserstoff, wie sich später herausstellte, i-Limonen (Dipenten). — v. BAEYER (B. **26** [1892], 2863) zeigte alsdann, daß, wenn man in Cineol, das in Eisessig gelöst ist, unter guter Kühlung HCl einleitet, ein Dihydrochlorid entsteht, das, aus Alkohol fraktioniert, kristallisiert folgendermaßen schmilzt: 1. 24—40°, 2. 24,5—29°, 3. 24,5—26°. v. B. sieht in letzterem Produkt das cis-Dihydrochlorid, das demnach bei 25° schmilzt, während die trans-Form bei 50° schmilzt.

i-Limonendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$. HELL und RITTER (B. **17**, 2609) erhalten beim Einleiten von HBr in Wurmsamenöl, ohne zu kühlen, ein Dihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$ vom Smp. 64°. — v. BAEYER (B. **26**, 2863) gewinnt das cis-Dihydrobromid analog der HCl-Verbindung, und zwar erhält er zunächst folgende Fraktionen 1. Smp. 39—55°, 2. 39—41°, 3. 38—39°; Fraktion 1 war nur gering, so daß sich besonders die cis-Form vom Smp. 39° gebildet hatte, während die trans-Form vom Smp. 64° zurücktrat.

i-Limonendihydrojodid $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ wurde bereits oben erwähnt (vgl. WALLACH und BRASS, A. **225**, 300, sowie HELL und RITTER, B. **17**, 2611). H. und R. reduzieren das Dihydrojodid durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser am Rückflußkühler und erhalten ein Cinendihydrür $C_{10}H_{18}$; denselben Kohlenwasserstoff erhalten sie auch aus dem Dihydrochlorid, aber in geringerer Ausbeute. Weitere Versuche müssen feststellen, ob hier dasselbe Menthen vorliegt, wie oben im „Cineolen" MOLLES. Es ist anzunehmen, daß das Menthen von H. und R. p-Menthen-8(9) ist.

Den Übergang des Cineols in die Halogenwasserstoffverbindungen des i-Limonens können wir uns folgendermaßen vorstellen:

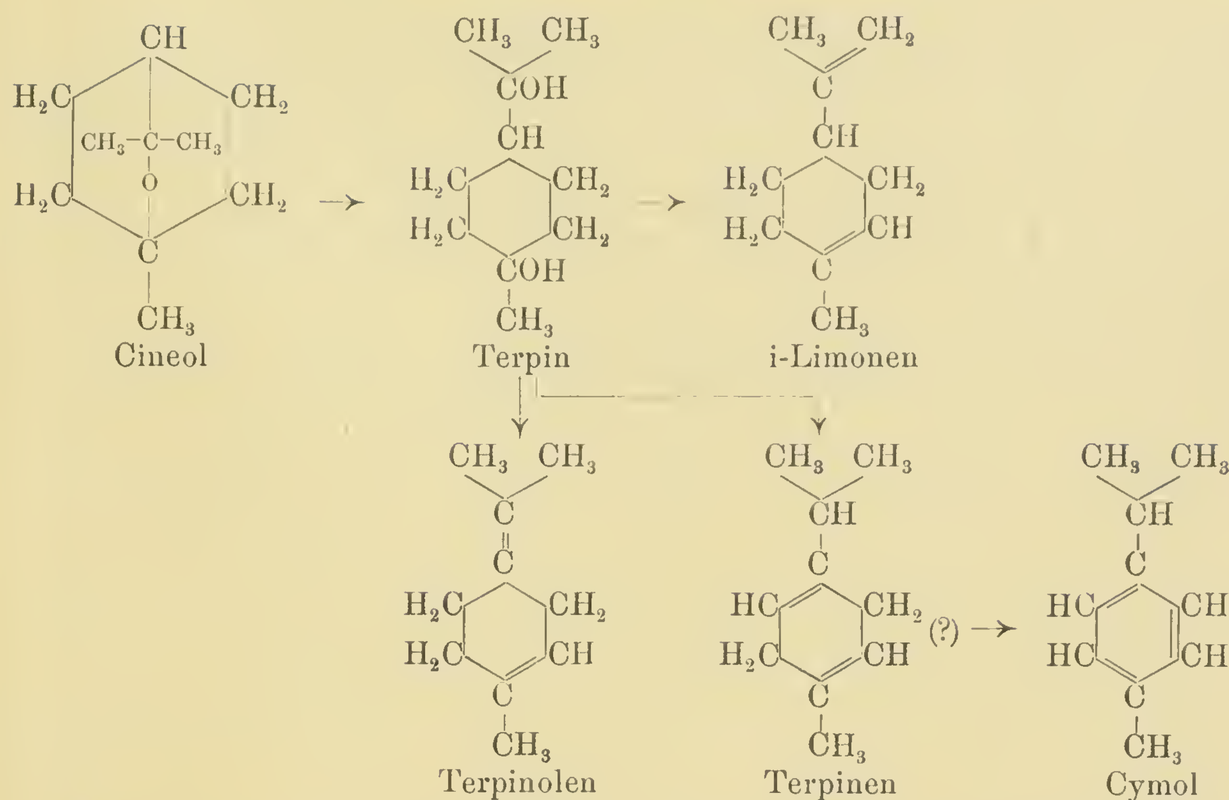


Verhalten des Cineols gegen wasseranlagernde und -abspaltende Mittel. i-Limonen. VÖLCKEL (A. **87**, 312; **89**, 358) ließ wasserabspaltende Mittel auf Cineol einwirken, wozu er P_2O_5 verwendet; das entstandene „Cynen" siedete bei 173—175°. V. gab ihm die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}$. — Erst KRAUT und WAHLFORSS (A. **128**, 294) ermittelten die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Auch GRAEBE (B. **5**, 680) beschäftigt sich mit diesem Kohlenwasserstoff und gibt an, aus ihm durch Behandlung mit Schwefelsäure Cymolsulfosäure erhalten zu haben. G. erkennt ganz richtig, daß der Kohlenwasserstoff dabei zuerst zu Cymol oxydiert wird. — FAUST und HOMEYER (B. **7**, 1427) erkennen den Zusammenhang nicht. — HELL und STÜRCKE (B. **17**, 1971) erhalten einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 174,5°, $d_{15} = 0{,}8500$. — WALLACH und BRASS (A. **225**, 298) geben für den durch Salzsäureabspaltung erhaltenen Kohlenwasserstoff an: Sdp. 179°, $d = 0{,}85959$. Über das Cinen vgl. alsdann W. und B. (a. a. O., S. 310); W. und B. glaubten, daß dieser Kohlenwasserstoff das reine Cinen darstellte. Allerdings lieferte es das i-Limonentetrabromid vom Smp. 125°, jedoch ist dieses Produkt, wie sich späterhin zeigte, durchaus nicht reines Dipenten, sondern es enthält Terpinolen, Terpinen, Cymol usw. (vgl. Limonen).

Terpinen $C_{10}H_{16}$. WALLACH (A. **239** [1887], 22) weist nach, daß bei der Einwirkung von verd. H_2SO_4 auf Cineol Terpinen entsteht.

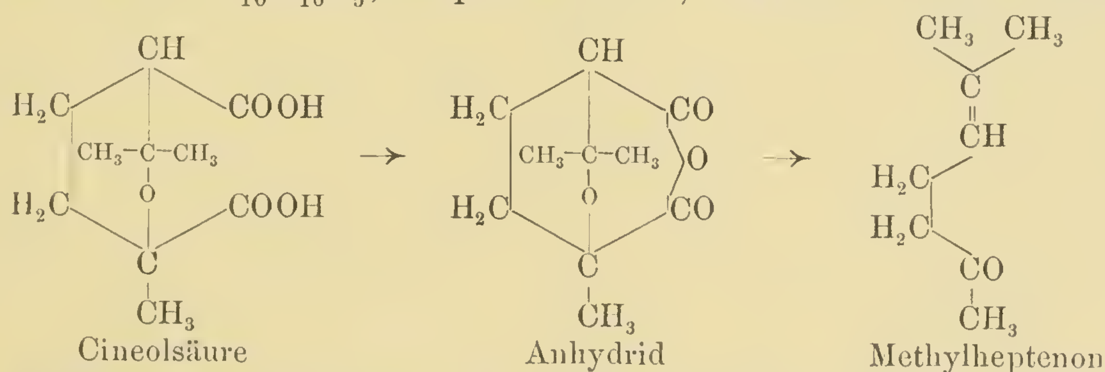
Terpinolen $C_{10}H_{16}$ beobachtet W. (ebenfalls a. a. O.).

Cymol $C_{10}H_{14}$ bildet sich nach WRIGHT (B. **7**, 598) neben Terpen, durch Behandeln von Cajeputöl mit P_2S_5; das Cymol entsteht aus dem primär gebildeten Terpen, wie WRIGHT nachwies. — Auch HELL und STÜRCKE (B. **17**, 1974) und ebenso WALLACH u. BRASS (A. **225**, 312) fanden, daß aus Cynen und konz. H_2SO_4 sich Cymol bildet, also auch aus Cineol. Wir haben demnach folgende Übergänge:



Verhalten des Sauerstoffs und seiner Derivate gegen Cineol. Oxydationsreaktionen. Die mit Salpetersäure und Chromsäure aus dem Cineol erhaltenen Oxydationsergebnisse hatten keine durchsichtigen Resultate ergeben (vgl. Cloëz, A. **154**, 373, der in geringer Menge eine kristallisierende Säure erhielt). Wallach u. Gildemeister oxydierten (A. **246**, 268) das Cineol mit Kaliumpermanganat und erhielten neben Essigsäure

Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, Smp. 196—197°, in kaltem Wasser schwerl.



(15 Tl. Wasser von 100° lösen 1 Tl. Säure); optisch inaktiv. Kalksalz $C_{10}H_{14}O_5Ca + 4H_2O$.

Über die Leitfähigkeit der Cineolsäure vgl. Rupe (B. **33**, 1135): $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 27{,}02$.

Über die Spaltung der razemischen Cineolsäure in die optisch aktiven Komponenten vgl. Rupe und Ronus (B. **33**, 3541). Die d- und l-Säure kristallisieren mit 1 Mol. Kristallwasser und schmelzen bei 79°; sie sind rhombisch. Die aktiven, wasserfreien Säuren schmelzen bei 138 bis 139°, während die razemische Säure bei 204—206° schmilzt; die d-Säure zeigt: $[\alpha]_D = +18{,}56°$, während die l-Säure $[\alpha]_D = -19{,}10°$ hat; ein Teil razemischer Cineolsäure löst sich bei 8° in 133,3 Tln. Wasser, während 1 Tl. aktive Säure sich in 11,2 Tln. Wasser löst. — Das Anhydrid der d-Cineolsäure zeigt: Sdp.$_{15}$ = 165—167°, Smp. 108°, $[\alpha]_D = +45{,}37°$.

Das Cineolsäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ (W., A. **258**, 320) zeigt: Sdp.$_{12-13}$ = 157°, Smp. 77—78°.

Der Cinolsäuredimethylester $C_{10}H_{14}O_5(CH_3)_2$ (W., A. **258**, 320) schmilzt bei 31°.

Die Cineoläthylestersäure $C_{10}H_{14}O{<}^{COOC_2H_5}_{COOH}$ stellte Rupe (B. **33**, 1133) dar: Smp. 99—100°.

Der Diäthylester $C_{10}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$ (W. und G., A. **246**, 273) hat: Sdp.$_{11-12}$ = 155°. — Rupe (B. **33**, 1133): Sdp.$_{13}$ = 153°.

Cineolsäurepiperidid $C_8H_{14}O{<}^{CONC_5H_{10}}_{COOH}$ (W. u. Elkeles, A. **271**, 21): Smp. 151—152°. —

Cineolsäureallylamin $C_8H_{14}O{<}^{CONHC_3H_5}_{COOH}$: Smp. 126°. —

Diäthylamin $C_8H_{14}O{<}^{CON(C_2H_5)_2}_{COOH}$: Smp. 162—163°. —

Die Anilidosäure $C_8H_{14}O{<}^{CONH \cdot C_6H_5}_{COOH}$ ist ein Sirup; sie liefert einen Methyläther vom Smp. 78—79°. —

p-Toluidid $C_8H_{14}O{<}^{CONH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{COOH}$: Smp. 125—126°. —

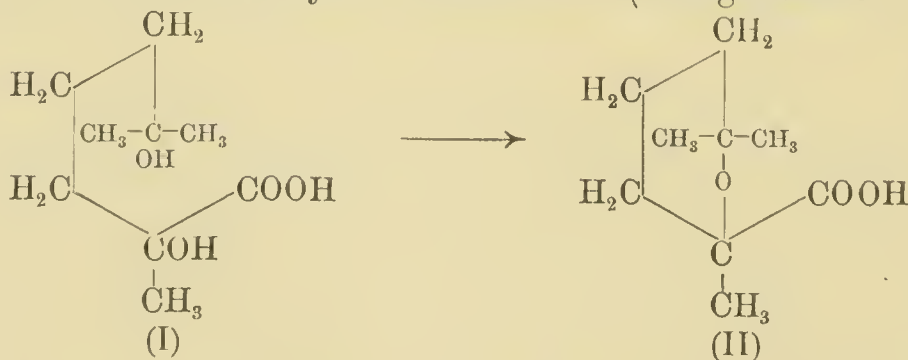
Phenylhydrazid $C_8H_{14}O{<}^{CONH \cdot NH \cdot C_6H_5}_{COOH}$: Smp. 110°. —

Die Amidosäure $C_8H_{14}O{<}^{CONH_2}_{COOH}$ wurde ebenfalls dargestellt. —

Methylheptenon $C_8H_{14}O$ (Formel s. später). Wallach (A. **258**, 323; vgl. Elkeles, A. **271**, 27) unterwirft das Cineolsäureanhydrid der trocknen Destillation und erhält hierbei das ungesättigte Keton Methylheptenon: Sdp. 173—174°, d_{20} = 0,8530, n_D = 1,44003, M.R. = 38,93 (ber. für Keton $C_8H_{14}O|^{=}$ = 38,72). Durch Behandlung dieses Ketons mit Chlorzink entsteht Hydro-m-xylol C_8H_{12}, Sdp. 132—134°, d_{20} = 0,8275, n_D = 1,4675, ferner ein Polymeres $(C_8H_{12})_x$. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurden aus dem Hydro-m-xylol m-Xylolderivate erhalten (vgl. Originalarbeit)

In weiteren Arbeiten studieren Rupe und seine Mitarbeiter (B. **34**, 2191; **38**, 1502) die Umlagerungen und Spaltungen der Cineolsäure. Rupe und Ronus erhitzen die Cineolsäure im Autoklaven mit Wasser auf 160° und erhalten dabei die

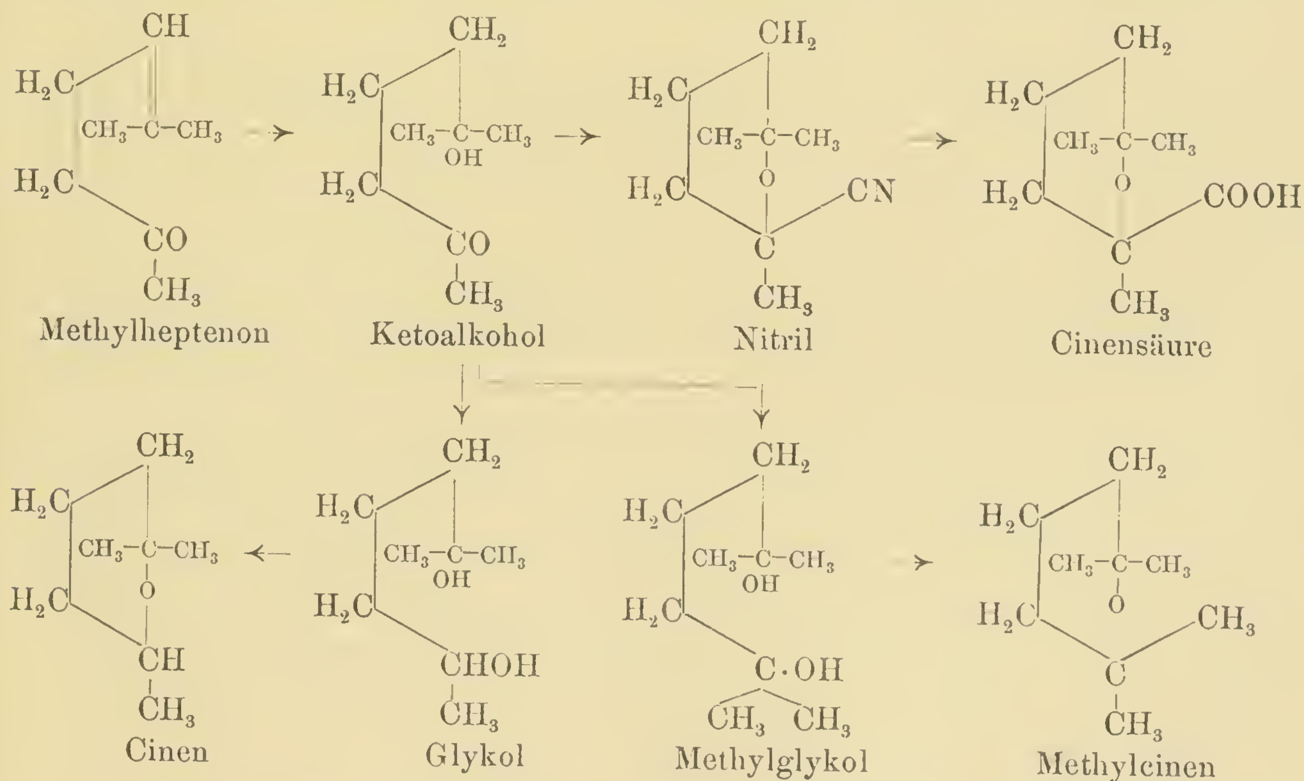
Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6 (Cinogensäure = Dioxysäure)



= $C_9H_{18}O_4$ (I), Smp. 104,5—105°. Diese Säure geht beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 150° unter Ringschluß in

α-Cinensäure $C_9H_{16}O_3$ über, Smp. 83—84°. Ferner konnten R. und R. aus dem Umwandlungsprodukt eine isomere *β*-Cinensäure isolieren: $Sdp._{12} = 124{,}5—125°$. Sowohl die *α*-, als auch die *β*-Cinensäure können in die Dioxysäure übergeführt werden. Die *β*-Säure kann auch aus der *α*-Cinensäure beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck und auch aus Cineolsäure beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhalten werden; jedoch ist die *β*-Säure verschieden von der von Wallach und Gildemeister (A. **246**, 274) durch trockne Destillation der Cineolsäure gewonnenen ungesättigten Säure. Charakteristisch sind für die *α*- und *β*-Cinensäure ihre Kalksalze; das *β*-cinensaure Calcium scheidet sich beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung in büschelförmigen Nadeln mit 2 Mol. Kristallwasser ab, während das Ca-Salz der *α*-Säure in Wasser bedeutend schwerer löslich ist und nicht kristallisiert. Die *β*-Cinensäure zeigt $\lambda_{1024}—\lambda_{32} = 11{,}44$, $d_{20} = 1{,}0438$, $n_D = 1{,}4486$. Der *α*-Cinensäureäthylester $C_9H_{15}O_2OC_2H_5$ hat den $Sdp._{10} = 89—90°$.

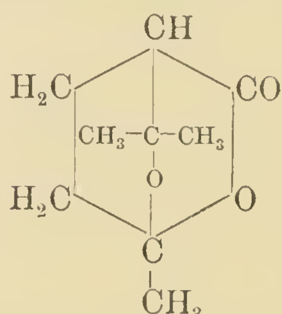
Über die Synthese der Cinensäure vgl. Rupe und Schlochoff (B. **38**, 1502). R. und Schl. gehen aus vom Methylheptenon und führen dieses durch Anlagerung von Wasser in einen Ketoalkohol über, der durch Anlagerung von Blausäure das Nitril einer Dioxysäure gibt und dieses geht sofort unter Wasserabspaltung in das Nitril der Cinensäure, $Sdp._9 = 74{,}5°$, über. Durch Kochen mit Alkali bildet sich aus letzterem zunächst das Cinensäureamid $C_9H_{17}O_2N$ vom Smp. 86—87°, alsdann die Cinensäure vom Smp. 83—84°. Wir haben folgende Umsetzungen:



Das Cinen $C_8H_{16}O$ (Wallach, A. **275**, 171; Rupe und Schlochoff, B. **38**, 1498) wurde aus dem Glykol, das aus dem Ketoalkohol durch Reduktion dargestellt worden war, gewonnen: Sdp. 127—128°. Das homologe Methylcinen $C_9H_{18}O$ erhielten R. und Schl. aus dem Dimethylheptenol ebenfalls mittels verd. H_2SO_4: $Sdp._{744} = 142—142{,}5°$. Über die

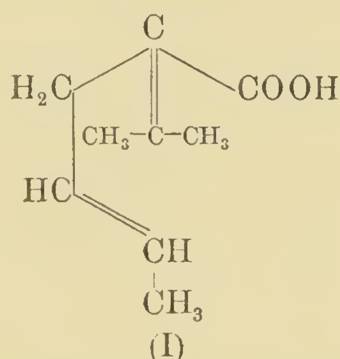
Bromwasserstoff- und Ferrocyanwasserstoffderivate usw. vgl. die letztere Originalarbeit.

Rupe und Lotz (B. **39**, 4076, 4083) erhalten das Lakton einer der besprochenen isomeren Oxycinensäure

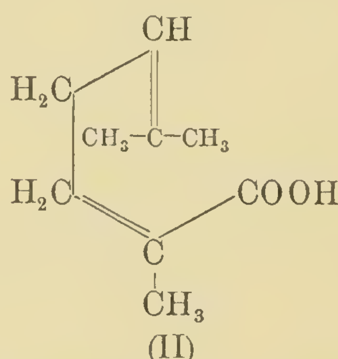


bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cineolsäure oder Cineolsäureanhydrid. Das gleiche Reaktionsprodukt wird erhalten bei der Behandlung der durch Einwirkung von Brom auf Cineolsäureanhydrid entstehenden Tribromide $C_9H_{11}O_3Br_3$ mit Alkohol und Zinkstaub.

Durch trocknes Erhitzen der Cineolsäure erhielten W. und G. (A. **246**, 274) ein Destillat, in dem sich unter anderm eine einbasische Säure $C_9H_{16}O_3$ fand: Sdp.$_{11}$ = 135°. — Auch eine Säure $C_9H_{14}O_2$ konstatiert Rupe (C. **1898**, II, 1055; B. **33**, 1131, 1138): Sdp.$_{10}$ = 136—138°, d_{17} = 0,9816, n_D = 1,480; diese Säure wird als Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 (I) angesprochen.



(I)



(II)

Für diese Säure dürfte jedoch auch Formel II in Betracht kommen.

Anlagerungsprodukte anorganischer und organischer Säuren, sowie von Phenolen an Cineol. Cineolphosphorsäure $C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$ (Scammel, D.R.P. Nr. 80118; Frdl. IV, 1308) entsteht beim Vermischen cineolhaltiger Öle mit Phosphorsäure (d = 1,785) als Öl, das durch heißes Wasser zerlegt werden kann. Vgl. auch v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 2689), die beim Verreiben von Cineol mit kristallisierter Phosphorsäure die Verbindung als weißes Pulver erhielten. — Überhaupt läßt sich das Cineol zur Reindarstellung komplexer Säuren verwenden (v. B. und V., B. **35**, 1206).

Über Cineol-Arsensäure vgl. Thoms und Molle (Ar. **242**, 172), sowie E. Merck (D.R.P. 132606; C. **1902**, II, 236).

Das ferrocyanwasserstoffsaure Cineol $2\,C_{10}H_{18}O + H_4Fe(CN)_6 + {}^1/_2\,H_2O$ bildet ein weißes Pulver (v. B. und V., B. **34**, 2690), während das ferricyanwasserstoffsaure Cineol $2\,C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$ gelbe Prismen bildet und beim Verreiben mit einer Lösung von Cineol in Aceton die Verbindung $2\,C_{10}H_{18}O \cdot C_3H_6O \cdot H_3Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ gibt.

Oxalsaures Cineol $2C_{10}H_{18}O \cdot C_2H_2O_4$ bildet sich beim Lösen von wasserfreier Oxalsäure in Cineol bei ca. 50° (v. B. und V., B. **35**, 1212): opalisierende, salmiakähnliche Kristalle bildend, zersetzt sich bereits bei 50°, sowie im Vakuum über H_2SO_4 in seine Bestandteile.

Cineol-α- bzw. β-Naphtol (Henning, D.R.P. Nr. 100551; C. **1899**, I, 764) wird durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen α- und β-Naphtol mit Cineol erhalten. Das α-Naphtol-Cineol schmilzt bei 73—75°, während das β-Naphtol bei 50° schmilzt; beide Verbindungen sind mit Wasserdampf flüchtig.

Cineol-Resorcin $2 \cdot C_{10}H_{18}O \cdot C_6H_6O_2$ (v. B. und V., B. **35**, 1209) entsteht durch Lösen von 1 Tl. Resorcin in 10 Tl. heißem Cineol: Smp. 80—85°; auf ähnlichem Wege erhielten v. B. und V. das

Cineol-Pyrogallol $C_{10}H_{18}O \cdot C_6H_6O_3$, es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und wird von Benzol und Chloroform unter Hinterlassung von Pyrogallol zerlegt.

Cineol-Jodol $C_{10}H_{18}O \cdot C_4J_4NH$ (Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. für Rußland **32** [1893], 49, 67; C. **1893**, I, 503, 667) und Bertram und Walbaum, Ar. **235**, 178) wird durch Eintragen von Jodol in erwärmtes Cineol und Erkaltenlassen der filtrierten Lösung gewonnen.

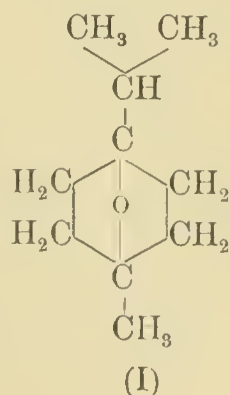
Eine Verbindung des Cineols mit m-Nitrobenzaldehyd, das m-Nitrophenolcineolmethan $CH{<}^{C_6H_4NO_2}_{C_{10}H_{16}O}$, stellt Spizzichino (C. **1893**, I, 657) dar.

Identifizierung des Cineols. Zur Identifizierung des Cineols kann man letzteres nach einer der angegebenen quantitativen Methoden abscheiden; am besten löst man die zu untersuchende Fraktion in Petroläther, kühlt stark ab, leitet HBr ein (A. **225**, 300, 303; **230**, 227; **246**, 280) und saugt die entstandene kristallinische Abscheidung ab. Durch Zersetzung mit alkalischem Wasser läßt sich aus dem Additionsprodukt das Cineol regenerieren und als solches durch seine physikalischen Konstanten identifizieren. Der Smp. des Hydrobromids liegt bei 56—57°. Oder aber man kann durch Einleiten von HJ in Cineol sehr schnell i-Limonendijodhydrat vom Smp. 78,5° erhalten. Sehr leicht läßt sich das Cineol mit Hilfe der Jodolverbindung (vgl. oben) nachweisen. Nicht weniger charakteristisch ist es, daß man das Cineol als sauerstoffhaltige Verbindung, da es ein Oxyd ist, über metallischem Natrium unzersetzt destillieren kann. Durch Oxydation des Cineols mit Kaliumpermanganat wird die charakteristische Cineolsäure vom Smp. 205—206° erhalten.

Konstitution des Cineols. Obwohl das Cineol bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und sich aus ätherischen Ölen unter normalen Verhältnissen als Stearopten nicht ausscheidet, so lenkte doch sein charakteristischer Geruch und das massenhafte Vorkommen in gewissen ätherischen Ölen frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich; da es zunächst nur durch fraktionierte Destillation gelang, sehr cineolreiche Fraktionen abzuscheiden, so begnügte man sich mit der Analyse

letzterer. In dem Wurmsamenöl hatten Völckel und besonders Kraut und Wahlforss den charakteristischen Bestandteil erkannt und letztere Chemiker hatten die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ festgestellt; dieser Bestandteil $C_{10}H_{18}O$ wurde von ihnen einfach „Wurmsamenöl“ genannt. Aus dem Cajeputöl hatten Blanchet und Sell, Schmidl, Gladstone und Wright eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ abgetrennt und diesen Bestandteil „Cajeputol“ genannt. Aus dem *Eucalyptus Globulus*-Öl isolierte Cloëz durch fraktionierte Destillation das Eucalyptol, er erkannte jedoch nicht seine wahre Zusammensetzung. Aber alle genannten Chemiker vermochten die Identität dieser Verbindungen nicht nachzuweisen, ein Umstand, der darin seine Erklärung findet, daß diese Verbindung keine Ester oder wie die Alkohole und Ketone charakteristische Derivate gibt. Von der äußersten Wichtigkeit war, daß bereits Gladstone erkannte, daß man Cajeputol unzersetzt über metallischem Natrium destillieren könne. Erst um die Mitte der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts trat eine Klärung in der Erkenntnis dieses Moleküls ein; es waren die Arbeiten von Hell und seinen Schülern, besonders aber von Wallach und seinen Schülern, sowie von Jahns, welche hier Wandel schufen. Es gelang diesen Forschern nachzuweisen, bzw. von neuem zu konstatieren, daß das Cineol lose Verbindungen vom Typus $C_{10}H_{18}O \cdot HCl(HBr)$ usw. zu bilden vermag, aus denen das Cineol regeneriert werden kann. Wallach nannte den Bestandteil $C_{10}H_{18}O$ des Wurmsamenöls Cineol, wies beider Identität nach, während Jahns zeigte, daß Eucalyptol identisch mit Cineol ist; letzterer Name bürgerte sich von nun ab ein. Es gelang ferner das Cineol in nahe Beziehung zum Cinen zu bringen, dieses mit dem Dipenten, das sich später als i-Limonen herausstellte, zu identifizieren, dadurch daß man aus dem Cineol besonders die Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HJ$ vom Smp. 78,5° erhielt. In der Folgezeit gelang es nunmehr bald, das Cineol in anderen ätherischen Ölen nachzuweisen, besonders mittels der von Hell in ihrer Konstitution richtig erkannten Verbindung $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$.

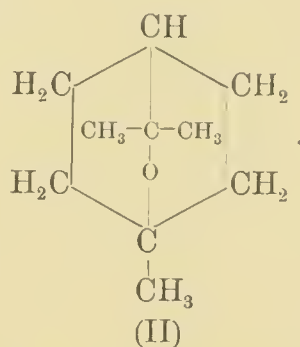
Stand somit die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ für das Cineol seit den Untersuchungen von Kraut und Wahlforss wohl ohne Zweifel fest, so war man über die Natur seines Sauerstoffatoms im Jahre 1884, als die Identität aller dieser in Frage stehenden Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ erkannt worden war, auch im klaren. Hell und Ritter (B. **17**, 1918) sprachen das Cineol als Oxyd an, ebenso Wallach und Brass (A. **225**, 307). Im Jahre 1885 stellte alsdann Richter (Diss. Stuttgart) für Cineol die Konstitutionsformel:



(I)

auf. Es stand diese Formel in nahem Zusammenhang mit der damaligen Anschauung über die Konstitution des Limonens und Terpineols, indem man sämtliche doppelten Bindungen, sowie die Hydroxylgruppe in den Kern verlegte. Daß in der Tat ein gesättigtes Molekül vorlag, ergab sich einmal aus der relativen Beständigkeit des Cineols gegen Kaliumpermanganatlösung, sowie aus der Molekularrefraktion (vgl. Brühl, B. **21**, 468).

Erst die letzte Periode 1887 bis zur Gegenwart wurde der Nachweis erbracht, daß die Hydroxylgruppe im Terpineol an C_8 gebunden ist, also auch im Terpin; demnach war es ohne weiteres klar, daß die Oxydbindung nicht zwischen C_1 und C_4, sondern zwischen C_1 und C_8 statthat. Wallach zog diese Konsequenz (A. **291**, 350) im Jahre 1896 und modifizierte Formel I in die Formel II:



(II)

Aus den Angaben über das physikalische und chemische Verhalten des Cineols ist zu folgern, daß das Cineol in naher Beziehung zum Terpin steht, da es aus diesem Molekül durch Wasserentziehung erhalten werden und anderseits in dieses Molekül übergeführt werden kann; das gleiche gilt vom Limonen, Terpineol und Terpinolen. Hieraus folgt, daß das Cineol, dessen Oxydnatur ohne Zweifel und am besten aus seiner Beständigkeit gegen metallisches Natrium folgt, bezüglich seiner Konstitution in naher Beziehung zu genannten Molekülen stehen muß. Das Brückensauerstoffatom kann nur im p-Menthan, als dessen Abkömmlinge wir das Terpin, Terpineol, Limonen und Terpineolen kennen gelernt haben, diejenigen Kohlenstoffatome verbinden, an welche im Terpin die Hydroxylgruppen, im Limonendichlorhydrat die Cl-Atome usw. gebunden sind, also die Kohlenstoffatome C_1 und C_8. Alle physikalischen Daten und chemischen Eigenschaften des Cineols stehen mit Formel II im Einklang und es gibt keine Formel, die diese Eigenschaften des Cineols in gleicher Weise erklärt, und zwar unter Zugrundelegung seiner erwiesenen gesättigten Natur.

Über die **Geschichte des Cineols** vgl. die bisherigen Angaben; es sei noch folgendes hinzugefügt. Das Studium der chemischen Reaktionen des Cineols beginnt eigentlich erst in der Mitte der achtziger Jahre, obwohl man zwar schon vorher die Reaktionsfähigkeit des Cineols mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, sowie die Indifferenz gegen metallisches Na usw. erkannt hatte. Auch mit Oxydationsversuchen hatte sich Hirzel beschäftigt, jedoch erst die Versuche von Wallach und Gildemeister ergaben die glatte Umwandlung des Cineols in Cineolsäure und sind von großer Wichtigkeit für die Chemie des Cineols geworden. Die

Identität des Cajeputols, Cineols, Eucalyptols usw., im Jahre 1884 scharf nachgewiesen, war für die weitere Feststellung des Cineols in ätherischen Ölen sehr fruchtbringend, so daß in den letzten 20 Jahren bis zur Gegenwart fast jährlich das Vorkommen von Cineol in ätherischen Ölen von neuem konstatiert wurde. Die weitere Bearbeitung einzelner Derivate des Cineols, wie z. B. der Cineolsäure, erfolgte in den letzten Jahren durch Rupe und seine Mitarbeiter.

Anwendung findet das Cineol besonders in der Medizin, indem es besonders als Mittel gebraucht wird gegen die Entwicklung von Bazillen und Bakterien; man gebraucht es vielfach im speziellen gegen Lungenkrankheiten (Eucalyptolpräparate); auch dürfte die medizinische Anwendung vieler Pflanzen auf deren Gehalt an Cineol beruhen.

Siehe Tabelle „Cineol" S. 792 und 793.

---

309. Eudesmol $C_{10}H_{16}O$ (?).

Vorkommen, Isolierung usw. In ätherischen Ölen verschiedener *Eucalyptus* spec. findet sich ein Bestandteil, den Baker und Smith (Journ. and Proc. of the Roy. Soc. N. S. W. **31** [1897], 195) zuerst im Öl von *E. piperita* fanden und als „Eudesmol" bezeichneten. Durch Abkühlung schied sich aus den von 266—272° siedenden Anteilen das Eudesmol gut kristallisiert ab. Smith (a. a. O., **33** [1899], 86) erwähnt, daß das Eudesmol bisher in den ätherischen Ölen von *E. goniocalyx, E. Smithii, E. camphora, E. stricta, E. elaiophora, E. macrorrhyncha, E. piperita* aufgefunden ist. In kleineren Mengen kommt es nach ihm auch vor in den Ölen von *E. oreades, E. fraxinoides* und *E. Globulus*.

Auch im ätherischen Öl von *E. Macarthuri* (Sch. **1901**, I, 30) ist Eudesmol enthalten. Als Ausgangsmaterial benutzte der Genannte das ätherische Öl von *E. macrorrhyncha*; die bis 190° siedenden Anteile wurden entfernt, worauf sich das Eudosmol aus dem Rückstande kristallinisch abschied. Durch Umkristallisieren wurden seidenglänzende Nadeln vom Smp. 79—80° gewonnen. Späterhin wurde das Eudesmol von Baker und Smith noch als im ätherischen Öl von *E. fastigata* D. u. M. vorkommend, erwähnt (Sch. **1904**, II, 32).

Physik. Eig. des Eudesmols. Smp. 79—80°, Sdp. 270—272°; es sublimiert leicht; optisch inaktiv.

Chem. Eig. des Eudesmols. Ein Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$ wird gewonnen, wenn man das Eudesmol in Eisessiglösung bromiert: Smp. 55—56°.

Bei der **Oxydation des Eudesmols** mit verd. HNO_3 wurde eine bei 165—168° schmelzende Säure erhalten, die Smith für i-Kampforonsäure ansieht. — Durch Einwirkung von starker Salpetersäure in der Kälte entsteht aus Eudesmol ein Dinitroprodukt $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$: Smp. 90°.

Die **Identifizierung des Eudesmols** dürfte am besten durch den Schmelz-

punkt und den Siedepunkt, sowie die Darstellung des Dibromids bzw. die Dinitroverbindung erfolgen.

Was die **Konstitution des Eudesmols** betrifft, so soll es nach Sm. weder ein Alkohol, noch einAldehyd oder Keton sein; demnach müßte es ein Oxyd sein. Die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ erscheint für ein Oxyd, aber auch überhaupt für einen Körper von dieser Zusammensetzung zu hoch, so daß, wenn der Siedepunkt richtig angegeben ist, der Körper ein Molekül mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff besitzen muß.

Über den Cineolgehalt der Eucalyptusöle und über den Zusammenhang des Cineols mit dem Eudesmol gibt Smith an, daß der Cineolgehalt je nach dem Entwicklungsstadium der zur Destillation verwendeten Blätter wechselt; auch soll der Cineolgehalt in denjenigen Ölen, die Eudesmol enthalten, allmählich zunehmen, wenn der Luftsauerstoff einwirken kann, so daß Smith annimmt, daß das Eudesmol ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Cineols ist. Über alle diese Fragen, sowie namentlich auch über die Konstitution des Eudesmols kann erst ein abschließendes Urteil gefällt werden, wenn weiteres Beobachtungsmaterial vorliegt.

Die Kenntnis des Vorkommens des Eudesmols sowie die Untersuchung seiner physik. und chem. Eigenschaften fällt erst in die allerletzte Zeit.

---

310. Calameon $C_{15}H_{26}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Sch. u. Co. (Sch. **1899**, II, 8) beobachteten, daß in einem längere Zeit aufbewahrten Rektifikationsnachlauf vom Calmusöl (*Acorus Calamus* L.) eine Ausscheidung blättriger Kriställchen stattand, die beim Abkühlen des Öles zunahm: Smp. 167°; diese Verbindung reagierte mit Säurechloriden, so daß ihr ein alkoholischer Charakter zugesprochen wurde. — Derselbe Körper, Smp. 165—166°, der Formel $C_{15}H_{26}O_2$ entsprechend, findet sich auch im Galizischen Calmusöl (v. Soden und Rojahn, Pharm. Ztg. **46** [1901], 243).

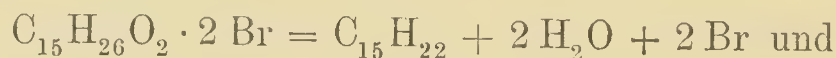
Thoms und Beckström (Apoth. Ztg. **16** [1901], 1888) zeigten alsdann, daß der sog. Calmuskampfer $C_{15}H_{26}O_2$ ein den Sesquiterpenalkoholen nahe stehender Körper sei und daß er beim Behandeln mit Na ein Mononatriumalkoholat gebe. Beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure spalte er zwei Moleküle Wasser ab und liefere einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, das „Calamen". — In einer späteren Abhandlung berichten Th. und B. (B. **35**, 3195) über das „Calameon", wie sie den Calmuskampfer $C_{15}H_{26}O_2$ nennen, und finden, daß Säurechloride bzw. Na usw. nur scheinbar auf das Calameon so einwirken wie auf einen Alkohol, daß in ihm wahrscheinlich ein Dioxyd vorliege (vgl. unten Konstitution).

Zum **Vorkommen des Calameons** ist zu bemerken, daß dieser Körper bisher nur im Calmusöl aufgefunden wurde und daß man ihn am besten isoliert, indem man einen bedeutenden Vorlauf im Calmusöl wegnimmt und den Rückstand stark abkühlt, wobei sich das Calameon kristallinisch abscheidet.

Physik. Eig. des Calameons. TH. und B.: Smp. 168°, rhombisch hemiedrisch, sehr wenig lösl. in Petroläther; es sublimiert in langen, glänzenden Nadeln, $[\alpha]_D = -8,94°$.

Chem. Eig. des Calameons. Das Calameon reagiert weder mit Natriumalkoholat, noch Natriumhydroxyd, noch Natriumbisulfit, ist demnach weder eine Säure, noch Alkohol, noch Aldehyd, noch ein mit Bisulfit sich verbindendes Keton. Auch ein Alkohol kann es nicht sein, da es mit Essigsäureanhydrid einige Minuten gekocht unverändert bleibt und mit Phenylisocyanat kein Urethan gibt. Auch kann es keine Ketogruppen enthalten, da es weder mit Hydrazin, noch Phenylhydrazin, noch Semicarbazid reagiert, auch ein Phenolester ist es nicht, da es selbst bei mehrtägigem Kochen mit alkohol. Kalilauge unverändert bleibt und mit Jodwasserstoffsäure kein Alkyljodid abspaltet.

Bei der **Anlagerung von Brom** an Calameon wurde festgestellt, daß das Calameon zwei Atome Brom additionell aufnimmt; das Reaktionsprodukt ist jedoch nicht beständig; im Vakuum färbt sich das Produkt bald dunkel und spaltet Wasser und HBr ab; es hinterbleibt ein dickflüssiges Öl von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}Br$, so daß man folgende Umsetzung annehmen kann:



$$C_{15}H_{26}O_2 \cdot 2\,Br = C_{15}H_{22} + 2\,H_2O + 2\,Br \text{ und}$$



$$C_{15}H_{22} + 2\,Br = C_{15}H_{21}Br + HBr,$$

so daß nach TH. und B. eine ähnliche Spaltung vorliege wie beim Bromcineol.

Die Anlagerung von HCl an Calameon wurde in ätherischer Lösung unter Abkühlung ausgeführt. Nach Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieben nadelförmige Kristalle $C_{15}H_{26}O_2 \cdot HCl$ vom Smp. 119°.

Gegen wasseranlagernde oder -abspaltende Mittel verhält sich das Calameon ähnlich wie Cineol. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure geht das Calameon in einen Kohlenwasserstoff, das

Calamen $C_{15}H_{22}$, über, ebenso beim Erwärmen mit Säurechloriden usw., Sdp.$_{15,5}$ = 144°, $d_{23} = 0,9324$, $[\alpha]_D = -11,31°$. Dieser Kohlenwasserstoff läßt sich mittels Na und Alkohol nicht hydrieren, auch nicht hydratisieren; Brom bildet mit ihm ein Bromid $C_{15}H_{21}Br$. In petrolätherischer Lösung liefert das Calamen in geringer Menge ein Chlorhydrat vom Smp. 108°. Bei der Oxydation des Calamens resultiert neben Essig- und Oxalsäure in geringer Menge eine bei 196° schmelzende Säure.

Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Calameon

die Calameonsäure $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$, Smp. 153°; die Säure wurde erhalten, indem man die Rohsäure mit wenig Äther aufnahm, wobei etwa der dritte Teil in Lösung ging, während der Rückstand, die Calameonsäure, aus viel Äther umkristallisiert wurde. Die in den ersten Äther gehende Säure zeigte die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_4$ war wasserfreie Calameonsäure und schmolz bei 138°. — Die wasserhaltige Calameonsäure $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$ verliert beim Erhitzen bis zu ihrem Smp. 1 Mol. Wasser und geht

in die wasserfreie Calameonsäure vom Smp. 138° über; die Calameonsäure ist einbasisch. — Hierzu ist zu bemerken, daß vielleicht doch in der Säure $C_{15}H_{26}O_5$ keine wasserhaltige Calameonsäure vorliegt, sondern daß beim Erhitzen bis auf den Smp. chemisch gebundenes Wasser weggeht und eine neue Säure entsteht, eine Abspaltung, die teilweise bereits während der Oxydation vor sich gegangen sein kann.

Die **Identifizierung des Calameons** dürfte am besten durch den Smp. und die Analyse geschehen; charakteristisch ist ferner das Chlorhydrat $C_{15}H_{26}O_2 \cdot HCl$ vom Smp. 119°, ferner die Wasserabspaltung, die zum Calamen führt.

Bei Betrachtungen über die **Konstitution des Calameons** ist zweifellos die große Ähnlichkeit dieses Moleküls mit dem Cineol in Betracht zu ziehen; es hat den Anschein, als ob im Calameon ein Dioxyd vorliegt. Jedoch müssen erst weitere Versuche über die Zulässigkeit dieser Annahme entscheiden.

Obwohl man im Calmusöl bereits seit längerer Zeit die Abscheidung eines Stearoptens beobachtete, hat eine ausführliche chemische Untersuchung dieses Körpers doch erst in den letzten Jahren stattgefunden.

G. Hydriert-cyklische Säuren und Laktone.

Während die bisher besprochenen Gruppen der hydriert-cyklischen Reihe, besonders die Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone usw., als Bestandteile ätherischer Öle häufiger angetroffen werden, treten die hydriert-cyklischen Säuren und Laktone als Bestandteile ätherischer Öle sehr zurück; ein gleiches gilt von den nachher abzuhandelnden Estern. In der aliphatischen Reihe treten die Säuren und die dazugehörigen Ester häufiger auf, wenn sie auch prozentualiter in den einzelnen Ölen ebenfalls stark zurückstehen. — Auch das Vorkommen der hydriert-cyklischen Säuren dürfte in vielen Fällen auf die Zersetzung von Estern bzw. auf die Oxydation aldehydischer Bestandteile zurückzuführen sein. — Auch bei den hier zu besprechenden Säuren und Laktonen haben wir es in den meisten Fällen mit Molekülen zu tun, die 10 oder 15 Kohlenstoffatome aufweisen.

311. Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. Im ostindischen Sandelholzöl (*Santalum album*) finden sich hauptsächlich zwei Alkohole, das α- und β-Santalol, außerdem in geringen Mengen andere Bestandteile, unter diesen auch eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$, die Teresantalsäure, die sowohl frei, als auch in Form von Estern vorkommen dürfte. v. Soden und Müller (Pharm. Ztg. **44** [1899], 258) zeigten, daß das ostindische Sandelholzöl als Nebenbestandteile eine Anzahl wenig untersuchter Substanzen, wie ein Phenol, einen fruchtähnlich riechenden laktonartigen Körper, eine Säure

vom Smp. 154° und wahrscheinlich auch Borneol enthalte. — GUERBET (C. r. **130** [1900], 417; Journ. de Pharm. et Chim. VI, **9** [1900], 224) ermittelte als Bestandteile des Sandelholzöls: 1. zwei Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, 2. ein Gemisch von α- und β-Santalol, 3. einen Aldehyd Santalal $C_{15}H_{24}O$, 4. eine Säure $C_{15}H_{24}O_2$, Santalsäure, 5. eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$, Teresantalsäure, 6. befinden sich in den flüchtigsten Anteilen geringe Mengen (ca. 2—3 pro Mille) sehr stark riechender, nicht näher definierter Körper, die für den Geruch des Rohöls wesentlich sind.

Die ausführliche Beschreibung der Arbeiten über das Sandelholzöl siehe in Bd. III unter „Santalole“.

GUERBET (Bl. III, **23** [1900], 540, 542; C. r. **130** [1900], 1324) ergänzt seine Arbeiten.

v. SODEN (Ar. **238** [1900], 353) bringt weitere Mitteilungen über die Santalole. — MÜLLER (Ar. **238**, 366) untersuchte die nichtalkohol. Bestandteile des Sandelholzes näher, das Santen, zwei Ketone, die Teresantalsäure, die Santalsäure usw. M. fand bei einer Verarbeitung von 80 kg Sandelholzöl 884 g = 1,15 % Säuren, von denen sich 497 g = 58,5 % der Gesamtmenge im freien Zustande fanden. Die Teresantalsäure $C_{10}H_{16}O_2$ schätzte M. auf 419 g = 47 % der Gesamtmenge = ca. 0,5 % des Sandelholzöls, so daß der Rest auf Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ und noch andere unbekannte Säuren entfällt.

Die **Isolierung der Teresantalsäure**, die hauptsächlich frei im Sandelholzöl vorkommt, erfolgt durch Ausschütteln der Vorläufe des Sandelholzöls mit verd. Natronlauge.

Physik. Eig. der Teresantalsäure. MÜLLER (Ar. **238**, 366): Smp. 157°, $Sdp._{11}$ = 150° ohne Zersetzung. —

GUERBET (a. a. O.): Smp. 157°, $Sdp._{28}$ = 183°; die Säure kristallisiert in dicken Prismen.

Das Kaliumsalz bildet perlmutterglänzende Kristalle, das Ca-Salz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}O_2)_2Ca + 2\,H_2O$ (GUERBET, C. **1900**, I, 604).

Chem. Eig. der Teresantalsäure. Hydrochlorteresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2 \cdot 2\,HCl$ entsteht nach MÜLLER, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure: Smp. 185—186°; sie liefert beim Eintragen in verd. Natronlauge das

Teresantalsäure-Lakton $C_{10}H_{14}O_2$, das borneolartigen Geruch besitzt; wird dieses Lakton mit Alkali aufgespalten, so entsteht die

Oxyhydroditeresantalsäure $C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$.

Wird ein Gemisch von teresantalsaurem und essigsaurem Kalk trocken destilliert, so entsteht nur wenig Keton, sondern hauptsächlich ein

Kohlenwasserstoff C_7H_{10}: d_{15} = 0,818, Sdp. 105°.

Kocht man Teresantalsäure mit verd. H_2SO_4, so entweicht Kohlensäure, indem gleichzeitig der

Kohlenwasserstoff α-Santen C_9H_{14} gebildet wird: Sdp. 140—142°, d_{15} = 0,870. Dieser Kohlenwasserstoff liefert ein Tribromid vom Smp. 53—54° und ein Hydrochlorid vom Smp. 64°, während das Tribromid

des im Sandelholzöl bereits vorkommenden Santens bei 62—63° und das Hydrochlorid bei 80° schmelzen. Vielleicht enthält das α-Santen noch Beimengungen, die den Smp. herabdrücken.

Die **Identifizierung der Teresantalsäure** dürfte am besten durch den Smp. 157°, sowie durch das Hydrochlorid vom Smp. 185—186° erfolgen.

Zur **Konstitution** ist zu bemerken, daß die Teresantalsäure bicyklisch gesättigt oder monocyklisch, einfach ungesättigt sein kann, da nicht anzunehmen ist, daß die Säure zu den aliphatischen Verbindungen gehört. Die bisherigen Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Teresantalsäure genügen nicht, um sich ein klares Bild von der Konstitution dieses Moleküls zu machen.

312. Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$.

Vorkommen, Isolierung usw. GUERBET (C. r. **130**, 417; C. **1900**, I, 604) gibt an, daß beim Behandeln der alkalischen Verseifungslaugen des ostindischen Sandelholzöls mit H_2SO_4 ein Gemenge von Säuren gewonnen wird, in dem sich Ameisensäure und Essigsäure nachweisen ließen. Die in Wasser unlöslichen Säuren wurden abdestilliert, wobei die Teresantalsäure mit überging. Der erhaltene Destillationsrückstand bestand aus der Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$, welche man nach GUERBET auch bei der Oxydation des Santalols mit Chromsäure und Eisessig erhält.

Physik. Eig. der Santalsäure. Zähe Flüssigkeit, $Sdp._{20} = 210—220°$, unlösl. in Wasser.

Chem. Eig. Wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 ausgefällt; das B-Salz bildet feine Nadeln.

313. Lakton $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pfefferminzöl.

Vorkommen, Isolierung usw. POWER und KLEBER (Ar. **232** [1894], 639) geben an, aus dem amerikanischen Pfefferminzöl ein Lakton $C_{10}H_{16}O_2$ isoliert zu haben.

Physik. Eig. Smp. 23°; es besitzt faden, etwas an Borneol erinnernden Geruch.

Chem. Eig. Die zu dem Lakton gehörige Oxysäure wird aus Petroläther in Nadeln vom Smp. 93° gewonnen. Über die Konstitution dieses Laktons ist nichts bekannt.

314. Caparrapinsäure $C_{15}H_{26}O_3$.

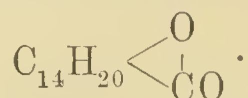
Vorkommen, Isolierung usw. TAPIA (Bl. III, **19**, 638; C. **1898**, II, 482) berichtet, daß das Caparrapiöl, ein Ausschwitzungsprodukt eines in Columbien vorkommenden Baumes, *Nectandra Caparrapi,* sei. Das Öl

kommt hell und dunkel gefärbt im Handel vor. Aus dem fast farblosen Öl läßt sich eine Säure, die Caparrapinsäure, $C_{15}H_{26}O_3$ gewinnen, den Hauptbestandteil des Öles macht jedoch ein Sesquiterpenalkohol, das Caparrapiol $C_{15}H_{26}O$, aus.

Physik. Eig. der Caparrapinsäure: Smp. 84,5°, $[\alpha]_D = +3°$ (alkohol. Lösung); sie verwandelt sich bei 120—140° in eine dicke, nicht kristallisierende gelbrote Flüssigkeit.

Chem. Eig. Das Calciumsalz $(C_{15}H_{25}O_3)_2Ca + 5H_2O$ bildet weiße Nadeln, die bei 250° anfangen zu schmelzen; das Ag-Salz $C_{15}H_{25}AgO_3$ stellt weiße, rechteckige Blättchen vom Smp. 170° dar.

315. u. 316. Laktone des ätherischen Öles von *Inula Helenium* L.: Alantolakton und Isoalantolakton



Vorkommen, Isolierung usw. Die Wasserdampfdestillation der zerkleinerten Alantwurzel, Komposite *Inula Helenium* L., liefert 1—2% eines kristallinischen Destillats, welches nur sehr wenig bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Bestandteile enthält. Bereits in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 wird ein *oleum radicis helenii* erwähnt. Das Alantöl besteht aus mehreren chemischen Verbindungen. Geoffroy jun. (Traité de matière médic. VI, 247) und Lefebure zeigten, daß in der Alantwurzel ein kristallinisches Produkt vorhanden ist, das „Helenin" genannt wurde. — Dumas (l'Institut 1835; A. **15**, 159) analysierte die Substanz. — Gerhardt (A. ch. **72**, 163; III, **12**, 188; A. **34**, 192) beschäftigte sich eingehender mit dem „Helenin", fand den Smp. 72° und beobachtete, daß es bei 275—280° ins Sieden gerät, auch stellte er einige Verbindungen dar, wie die „Heleninschwefelsäure" und das „Helenen" $C_{15}H_{16}$. Dumas hatte für das Helenin die Formel $C_{14}H_{18}O_2$ aufgestellt, während Gerhardt die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ vorzieht. — In einer späteren Arbeit (A. **52** [1844], 389) kommt Gerhardt zu der Ansicht, daß dem „Helenin" die Bruttoformel $C_{21}H_{28}O_3$ und dem „Helenen" die Zusammensetzung $C_{19}H_{26}$ zukomme. — Man bezeichnete den festen Bestandteil des Alantöls, also das „Helenin", als Alantkampfer.

Über die Darstellung des Helenins vgl. auch Delffs (J. **1850**, 510). Lange Zeit hindurch beschäftigte man sich dann nicht mit den Bestandteilen des Alantöls; erst Kallen (B. **6**, 1506) berichtete über „Helenin und Alantkampfer". K. kommt zu der Ansicht, daß das Gerhardtsche „Helenin" kein einheitlicher Körper sei, sondern zum mindesten aus zwei Substanzen bestehe. Durch häufiges Umkristallisieren gelang es ihm die Substanz in das „eigentliche Helenin" $(C_6H_8O)_x$, Smp. 109—110°, und in den Alantkampfer $C_{10}H_{16}O$, Smp. 64°, zu zerlegen. Das „eigentliche Helenin" vom Smp. 109—110° stellt den eigentlichen Bitterstoff der

Alantwurzel dar, ist aber ein Nebenprodukt, während der Alantkampfer hartnäckig dem „eigentlichen Helenin“ anhaftet und dieselbe Kristallform wie dieses besitzen soll. K. gibt alsdann an, daß er dem Alantkampfer $C_{10}H_{16}O$ durch P_2O_5 H_2O habe entziehen können und daß dabei $C_{10}H_{14}$ entstehe, das wahrscheinlich identisch sei mit dem „Helenen“ Gerhardts.

Kallen (B. **9** [1876], 154) berichtet über „Helenin und Alantkampfer“. Auf das in der früheren Arbeit von ihm als das „eigentliche Helenin“ $(C_6H_8O)_x$ beschriebene Produkt vom Smp. 109—110° geht K. nicht näher ein. Der andere schon früher von ihm erwähnte, dem Kampfer isomere Körper $C_{10}H_{16}O$ vom Smp. 64°, sei aber nicht einheitlich, sondern enthalte unter anderem eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, die flüssig sei und die er nunmehr Alantol nennt. Die bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Masse lasse nach Entfernung des flüssigen Anteils einen festen Körper zurück, der nach der Formel $C_{15}H_{20}O_2$ zusammengesetzt und das Anhydrid einer Säure sei, die er „Alantsäure“ nennt. — Durch Wasserdampfdestillation der Alantwurzel erhalte man also eine weiße Kristallmasse, die ein Gemenge von „Alantol“ und „Alantsäureanhydrid“ sei. Das „Alantol“ Kallens ist demnach entgegen den früheren Angaben eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, die bei ungefähr 200° siedet und durch Behandlung mit P_2O_5 einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ gibt, der bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure liefert. Wahrscheinlich liegt in diesem Kohlenwasserstoff wohl Cymol vor. — Der nach Abpressen mittels Filtrierpapier vom Alantol befreite Bestandteil sei Alantsäureanhydrid: $C_{15}H_{20}O_2$, Smp. 66°, Sdp. 275°. Die Alantsäure $C_{15}H_{22}O_3$ schmilzt bei 90—91°; in Freiheit gesetzt geht sie jedoch alsbald in das Anhydrid über. Auch stellte K. das Alantamid $C_{14}H_{20}(OH)CO \cdot NH_2$ vom Smp. 210° dar.

Bredt und Posth (A. **285**, 349) schlagen vor, den Namen „Helenin“ fallen zu lassen und für die von Kallen erhaltene Säure $C_{15}H_{22}O_3$, da sie eine Alkoholsäure sei, den Namen Alantolsäure anzunehmen und ihr Anhydrid, das B. und P. als Lakton erkannten, „Alantolakton“ zu nennen. Auch B. und P. gehen auf das „eigentliche Helenin“, das ein Nebenprodukt ist, nicht näher ein.

Das Alantolakton $C_{14}H_{20}\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\CO\end{smallmatrix}$ gewannen B. und P. aus dem Rohhelenin. Letzteres wird dargestellt durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdampf; das so erhaltene Destillat erstarrt teilweise; dieser feste Anteil wird abgetrennt und umkristallisiert, die umkristallisierten Anteile werden „Helenin“ genannt. B. und P. destillieren dieses „Helenin“ und gewinnen daraus das Alantolakton: $Sdp._{10} = 192°$, Smp. 76°. Nach diesen Angaben hat Gerhardt bei seinen ersten Untersuchungen in seinem „Helenin“, für das er den Smp. 72° angibt, fast reines Alantolakton in Händen gehabt.

Die Alantolsäure $C_{14}H_{20}\!<\!\begin{smallmatrix}OH\\|\\COOH\end{smallmatrix}$ gewinnen B. u. P. aus den Lösungen der Salze durch Ansäuern: Smp. 94° unter Wasserabspaltung und Übergang

in das Alantolakton. Der Alantolsäuremethylester $C_{14}H_{20}<^{OH}_{COOCH_3}$ schmilzt bei 83°, der Äthylester $C_{14}H_{20}<^{OH}_{COOC_2H_5}$ bei 79—80°, das Amid bei 197° (vgl. KALLEN), das Acetylalantamid $C_{14}H_{20}<^{OC_2H_3O}_{CONH_2}$ bei 179°. — Das Alantolaktonmonochlorhydrat $C_{15}H_{20}O_2 \cdot HCl$ schmilzt bei 117°, aus ihm läßt sich Alantolakton regenerieren; das Alantolaktonmonobromhydrat $C_{15}H_{20}O_2 \cdot HBr$ schmilzt bei 106°; auch aus dem Alantolaktondichlorhydrat vom Smp. 127—134° kann man Alantolakton regenerieren; das Alantolaktondibromhydrat $C_{15}H_{20}O_2 \cdot (HBr)_2$ schmilzt bei 117°. Das Hydroalantolakton $C_{15}H_{22}O_2$ gewinnen B. und P. durch Reduktion der einen in Alantolakton enthaltenen doppelten Bindung mit Natriumamalgam: Smp. 123°, Sdp.$_{13}$ = 195°: zu demselben Hydroalantolakton kommen B. und P., indem sie das Alantolaktonmono- bzw. -dichlorhydrat mit Natriumamalgam reduzieren. — Das Hydroalantolsäureamid $C_{14}H_{22}<^{OH}_{CONH_2}$ schmilzt bei 186°. — Das Hydroalantolaktonchlorhydrat $C_{15}H_{22}O_2 \cdot HCl$ schmilzt bei 120°.

Bei dem Abbau des Alantolaktons erhalten B. und P. durch Destillation mit P_2O_5 zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine den Sdp.$_{10}$ = 132°, der andere den Sdp.$_{10}$ = 152° (Sdp. 288° unter Atmosphärendruck) hat; der erste entspricht der Bruttoformel $C_{12}H_{16}$, der andere der Formel $C_{13}H_{16}$. Beide Kohlenwasserstoffe liefern leicht Naphtalin. — Bei der Destillation von Alantolakton mit Zinkstaub wurde ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten, unter denen Naphtalin sowie ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Sdp.$_{10}$ = 93—94° und ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$, Sdp.$_{10}$ = 122° (Sdp. 266° unter Atmosphärendruck) nachgewiesen wurden; außerdem bildete sich dabei Propylen. — Über die Anlagerung von Blausäure an das Alantolakton und die alsdann durch Verseifen erhaltene Verbindung vom Smp. 213° vgl. die Originalarbeit.

Isoalantolakton $C_{14}H_{20}<^{O}_{CO}$. Wie oben erwähnt, stellte KALLEN in seiner ersten Arbeit (B. **6**, 1507) fest, daß das „Helenin" GERHARDTS aus einem bei 64° und einen bei 109—110° schmelzenden Körper bestehe, letzterer stelle das „eigentliche Helenin" dar und habe die Bruttoformel $(C_6H_8O)_x$, komme aber in geringerer Menge im Rohhelenin vor. Späterhin (B. **9**, 154) beschäftigt sich alsdann KALLEN nicht mehr mit diesem „eigentlichen Helenin". In seiner Dissertation (Bonn **1895**) kommt K. darauf zurück und zeigt, daß das von SCH. u. Co. aus der Alantwurzel dargestellte Rohprodukt ca. 5% eines bei 110° schmelzenden Körpers von der Zusammensetzung $(C_6H_8O)_x$ enthält.

SPRINZ (B. **34**, 775; Ar. **239**, 201; C. **1901**, I, 1001) beschäftigt sich nur mit diesem „eigentlichen Helenin" KALLENS, das Alantolakton begleitet. SP. nennt diesen Körper Isoalantolakton $C_{15}H_{20}O_2$.

Physik. Eig. des Isoalantolaktons: Smp. 115°.

Chem. Eig. Das Isoalantolakton ist in seinen chemischen Reaktionen dem Alantolakton sehr ähnlich; jedoch läßt es sich aus heißer Natronlauge unverändert umkristallisieren, erst bei 5—6stündigem Kochen damit geht es in das Na-Salz der

Isoalantolsäure $C_{15}H_{22}O_3$ über, die sich beim Erhitzen wiederum in das Isoalantolakton zurückverwandelt. Das Baryumsalz der Isoalantolsäure schmilzt bei 226—228°, das Silbersalz bei 158°. — Der Äthylester $C_{15}H_{21}O_3 \cdot C_2H_5$ bildet Rhomben aus Alkohol. — Das Isoalantolsäureamid $OH \cdot C_{14}H_{20} \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 237—239°, dessen Acetylderivat $C_{17}H_{25}O_3N$ bei 212°.

Das Monohydrochlorisoalantolakton $C_{15}H_{20}O_2 \cdot HCl$ schmilzt bei 153°. — Das Dihydrochlorisoalantolakton $C_{15}H_{20}O_2 \cdot 2\,HCl$ bildet einen hellgelben Sirup. — Durch Salzsäureabspaltung gehen diese beiden Anlagerungsprodukte wiederum in Isoalantolakton über.

Dihydroisoalantolakton $C_{14}H_{22}{<}^{O}_{CO}{>}$, aus Isoalantolakton durch Reduktion mittels Natriumamalgam gewonnen, schmilzt bei 166°. — Die Dihydroisoalantolsäure $C_{15}H_{24}O_3$ schmilzt bei 122—123°, ihr Amid $C_{15}H_{25}O_2N$ bei 176°.

Außerdem erhielt SPRINZ bei der Behandlung des Isoalantolaktons mit Salpetersäure ein Nitroprodukt, das sich zu einem diazotierbaren Körper reduzieren ließ (vgl. GERHARDT). — Bei der Destillation mit Zinkstaub konnte SP. ebenfalls Naphtalingeruch wahrnehmen; er ist daher der Ansicht, daß das Isoalantolakton einen aromatischen Kern enthalte. Das Isoalantolakton konnte bisher nicht in Alantolakton übergeführt werden.

Fassen wir die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über das Alantöl zusammen, so ist festzustellen, daß es aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzt ist, von denen der in größter Menge vorhandene vom Alantolakton $C_{15}H_{20}O_2$ gebildet wird, während zu wenigen Prozenten sich ein isomeres Lakton $C_{15}H_{20}O_2$ vorfindet; außerdem ist nach KALLENS Beobachtung ein flüssiger Anteil vorhanden, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ hat und „Alantol" genannt wird. Der feste Alantkampfer, das ursprüngliche Helenin, besteht demnach hauptsächlich aus Alantolakton, dem wenig Isoalantolakton beigemengt ist; der flüssige Alantkampfer $C_{10}H_{16}O$ findet sich ebenfalls nur in untergeordneten Mengen im Alantöl vor. Eine eingehende Untersuchung der letzteren Verbindung, des Alantols, wäre sehr erwünscht, sowie eine solche des Rohöls, um zu konstatieren, ob noch weitere Verbindungen darin vorhanden sind.

Die **Identifizierung des Alantolaktons und Isoalantolaktons** dürfte am besten durch die Analyse und den Smp. erfolgen. Sehr charakteristische Derivate stellen die Mono- und Dihalogenwasserstoffadditionsprodukte dar.

Über die **Konstitution des Alantolaktons und Isoalantolaktons** wissen wir bisher so gut wie nichts, denn es ist nur festgestellt, daß ein Lakton, vielleicht ein γ- oder δ-Lakton, vorliegt, das wahrscheinlich zwei doppelte Bindungen enthält. Die Halogenwasserstoffanlagerung allein würde nicht

zwingend für die Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen sprechen, mehr spricht dafür die Halogenwasserstoffabspaltung und Regenerierung der usprünglichen Laktone. Die Bruttoformel $C_{15}H_{20}O_2$ weist darauf hin, daß diese Verbindungen sicher in engem Zusammenhange mit den Sesquiterpenen bzw. -alkoholen stehen; sie erfordert drei Ringe und eine doppelte Bindung oder zwei Ringe und zwei doppelte Bindungen oder einen Ring und drei doppelte Bindungen. Wahrscheinlich liegt jedoch ein bicyklisches System mit zwei doppelten Bindungen vor. Ob das bicyklische System ein hydriertes Naphtalin ist, müssen erst weitere Versuche entscheiden; auf keinen Fall kann ein Benzolring in diesem hydrierten Naphtalinsystem vorhanden sein. Läge, wie Sp. annimmt, ein Benzolkern vor, so könnte nur ein monocyklischer Körper, und zwar der Bruttoformel ein Benzolabkömmling vorliegen, der nur gesättigte Seitenketten enthält; dann wäre aber die Anlagerung von Halogenwasserstoff nicht zu erklären.

Geschichtlich ist zu bemerken, daß man sich mit den vorliegenden Verbindungen zwar schon seit Geoffroy, Dumas und Gerhardt beschäftigt hat, daß aber die Laktonnatur der Verbindung erst von Bredt und Posth im Jahre 1895 bzw. von Sprinz im Jahre 1901 erkannt wurde.

Anwendung fand das Rohhelenin in der Medizin sehr häufig, so unter anderem gegen Tuberkulose, Bronchialkatarrh, Cholera usw. —

---

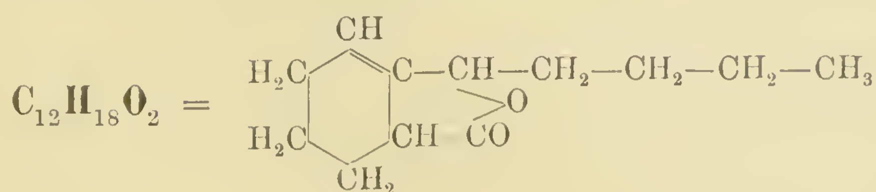
317. Raphanol (Raphanolid) $C_{29}H_{58}O_4$ (?).

Vorkommen, Isolierung usw. Moreigne (Bl. III, **15** [1896], 797; C. **1896**, II, 302) beschäftigte sich mit dem ätherischen Öl, das durch Destillation der mazerierten Wurzel von *Raphanus niger* gewonnen worden war. Außer einem flüssigen Anteil enthielt das Öl einen weißen, kristallinischen Körper, der durch Absaugen abgetrennt werden konnte, und zwar 4—5 g aus 200 kg Wurzel, wobei die Ausbeute an Öl etwas größer ist. Das Raphanolid wurde auch in den roten Radieschen, in der Rübe, der Brunnenkresse, im Goldlack und in *Cochlearia officinalis* nachgewiesen.

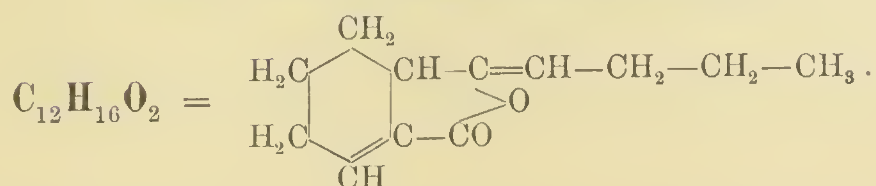
Physik. und chem. Eig. Der feste Bestandteil, Raphanol oder Raphanolid genannt, schmolz bei 62°, war geruchlos und unlösl. in Alkalien, nach Moreigne ist er wahrscheinlich ein Lakton; er lieferte ein Acetylderivat vom Smp. 122—123°.

Die Bruttoformel des Raphanolids enthält theoretisch zuviel Wasserstoff; wenn überhaupt ein Lakton vorliegt, so könnte es vielleicht $C_{16}H_{30}O_2$ oder $C_{15}H_{28}O_2$, oder eine Verbindung der doppelten Formel. Die mangelhaften Angaben lassen keine weitere Schlußfolgerung über die Konstitution dieser Verbindung zu.

318. Sedanolid



319. und Sedanonsäureanhydrid

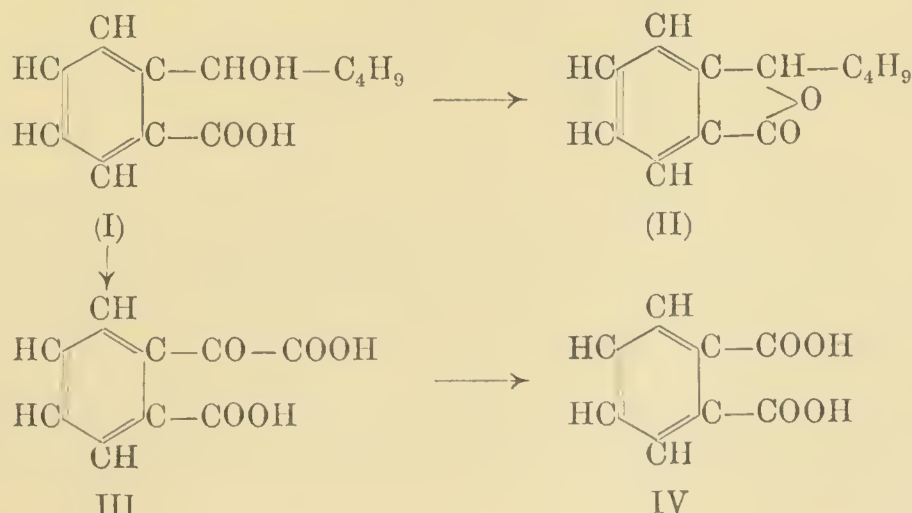


Vorkommen, Isolierung usw. CIAMICIAN und SILBER beschäftigten sich (B. **30** [1897], 492, 501, 1419, 1424, 1427) mit den hochsiedenden Anteilen des Selleriesamenöls (*Apium graveolens* L.). Das Sellerieöl selbst besteht zu fast 90% aus Kohlenwasserstoffen, in denen d-Limonen (SCH. **1892**, I, 35) nachgewiesen wurde. In den schwer flüchtigen Anteilen des Rohöls konnten C. und S. feststellen 1. Palmitinsäure, 2. ein Phenol von den Eigenschaften des Guajakols, 3. ein zweites Phenol, $C_{16}H_{20}O_3$, Smp. 66—67°, 4. einen Anteil vom Sdp. 262—269°, der wahrscheinlich ein Sesquiterpen darstellt, 5. das Lakton Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$ und 6. Sedanonsäureanhydrid $C_{12}H_{16}O_2$.

Das Sedanolid stellt die Hauptfraktion dar und bildet das riechende Prinzip des Selleries. Zur Reindarstellung des Sedanolids wird die Rohfraktion $Sdp._{17}$ = 183—185° zunächst verseift, alsdann das Sedanolid in Freiheit gesetzt.

Physik. und chem. Eig. $Sdp._{17}$ = 185°; es läßt sich durch Kochen mit Alkalien in die Sedanolsäure Smp. 88—89°, überführen.

Die **Reduktion der Sedanolsäure** führt zur o-Oxyamyl-hexahydrobenzoesäure vom Smp. 131°; diese ist identisch mit der Oxysäure aus Sedanonsäure (vgl. unten). Durch Oxydation des Sedanolids erhält man n-Valerian-, n-Glutar-, Bernstein-, Oxalsäure und die o-Oxyamylbenzoesäure $C_{12}H_{16}O_3$: Smp. 71—72°. Letztere Säure geht in das Butyl-

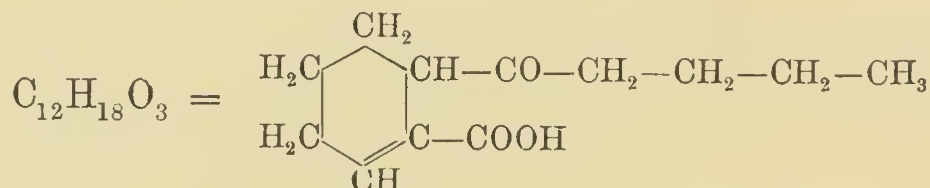


phtalid $C_{12}H_{14}O_2$ über: Sdp.$_{15}$ = 177—178°, das ebenfalls deutlichen Selleriegeruch besitzt. — Die o-Oxyamylbenzoesäure läßt sich in der Wärme sehr glatt zu Phenylglyoxylcarbonsäure (III) und Phtalsäure (IV) oxydieren.

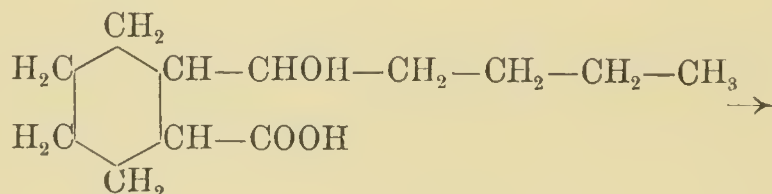
Die Bildung aller der genannten Säuren aus dem Sedanolid ist ohne weiteres verständlich. Auffallend ist die Oxydation des hydrierten Benzolkerns mit Kaliumpermanganatlösung zum Benzolkern; allerdings wird ein Teil des hydrierten Kerns zu Glutarsäure usw. oxydiert. Man muß annehmen, daß die eigentümliche Substitution der Seitenkette einen Teil des Kerns vor dem Angriff schützt und ihn nur zum Benzolkern oxydieren läßt. — Über die Einwirkung von KCN auf das Sedanolid vgl. die Originalarbeit.

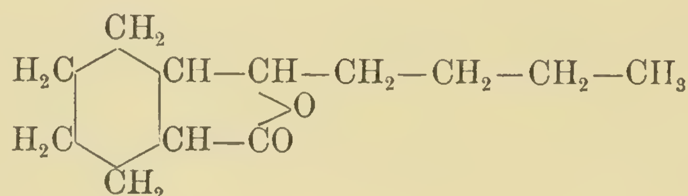
Das Sedanonsäureanhydrid $C_{12}H_{16}O_2$ ist als solches wahrscheinlich im Sellerieöl vorhanden, da C. und S. durch Verseifung der hochsiedenden Anteile eine alkalische Lösung erhielten, aus der sie durch Säuren die

Sedanonsäure



frei machen konnten. Das Sedanonsäureanhydrid ist bisher nicht isoliert worden. Durch Reduktion der Sedanonsäure mit Na und Alkohol wurde die o-Oxyamyl-hexahydrobenzoesäure $C_{12}H_{22}O_3$ (dieselbe Säure ent-

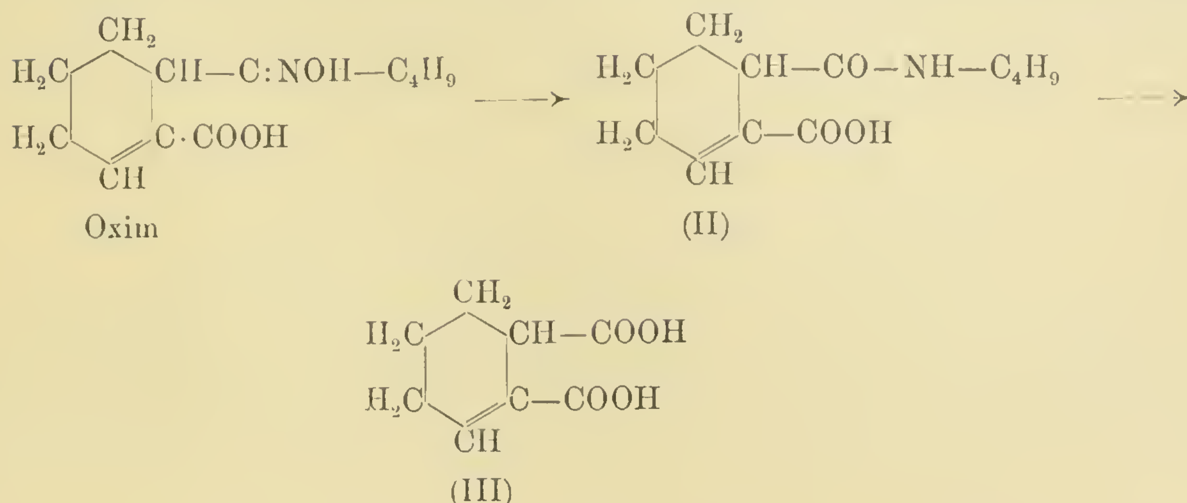




steht bei der Reduktion der Sedanolsäure) erhalten: Smp. 120° (vgl. oben Smp. 131°); diese Säure geht leicht in das Hexahydrobutylphtalid über. — Bei der Oxydation der Sedanonsäure mit Kaliumpermanganat entstehen, n-Valerian-, n-Glutar- und Oxalsäure.

Das Sedanonsäureoxim $C_{12}H_{18}O_2$: NOH schmilzt bei 128°. Dieses Oxim erleidet beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade eine Umlagerung in die

Δ^2-Tetrahydrophtal-n-butylaminsäure(II) $C_{12}H_{18}O_3 \cdot NH$:



Smp. 171°. Dieses Umlagerungsprodukt läßt sich hydrolytisch spalten, wobei sich n-Butylamin $C_4H_{11}N$ und Δ^2-Tetrahydrophtalsäure (III) bilden. Letztere schmilzt bei 217°; sie geht in das Anhydrid vom Smp. 77—78° über und liefert bei der Reduktion Hexahydrophtalsäure vom Smp. 221°, deren Anhydrid bei 140° schmilzt.

Das Phenylhydrazon der Sedanonsäure bildet bei 130—131° schmelzende Nadeln und ist sehr unbeständig.

Die **Identifizierung des Sedanolids und des Sedanonsäureanhydrids** erfolgt am besten durch Bestimmung des Smp. einmal des Sedanolids sowie durch die Überführung des Sedanonsäureanhydrids in die Sedanonsäure; für beide besitzt man in ihren Derivaten hinreichend charakteristische Verbindungen.

Die **Konstitution des Sedanolids bzw. der Sedanonsäure** ergibt sich aus den Abbauprodukten. Weitere Versuche müssen jedoch mit diesen Verbindungen angestellt werden, um die zum Teil ungewöhnlichen Reaktionen, so die Oxydation des Sedanolids mit Kaliumpermanganat, aufzuklären.

Zur Identifizierung und Konstitution ist nach den wenigen vorliegenden Angaben nichts hinzuzufügen.

320. Säure des Vetiveröls.

Vorkommen, Isolierung usw. Das Vetiveröl (*Andropogon muricatus* Retz.) war verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung, so von seiten THEULIERS (Bl. III, **25** [1901], 459) sowie von GENVRESSE und LANGLOIS (C. r. **135**, 1059; C. **1903**, I, 234). G. und L. finden in dem Vetiveröl eine Säure oder ein Gemisch mehrerer Säuren, welche eine zähflüssige Masse bilden. Das daraus dargestellte Ag-Salz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_4Ag_2$ (?). Der spezifische Geruch des Vetiveröls soll herrühren von einem darin zu höchstens 10% vorkommenden Ester der eben

erwähnten Säure mit dem Vetivenol; der Ester wird außerordentlich leicht verseift. Hiernach scheint es so, als ob erwähnte Säure besonders in Esterform vorkommt und nur in geringen Mengen im freien Zustande.

H. Ester hydriert-cyklischer Säuren.

Unter den Bestandteilen ätherischer Öle finden sich, wenn auch nur in äußerst geringer Menge, Verbindungen, welche ihrer Natur nach Ester sind, deren Säuren zu den hydriert-cyklischen gehören. Im allgemeinen läßt sich schon von Hause aus annehmen, daß Säuren hydriert-cyklischer Natur als Bestandteile ätherischer Öle selten vorkommen werden, da die sauerstoffhaltigen Verbindungen der hydriert-cyklischen Reihe hauptsächlich sekundäre oder tertiäre Alkohole und Ketone sind, seltener Aldehyde, so daß nur gelegentlich auch Säuren angetroffen werden dürften, die alsdann gewöhnlich durch Oxydation von Aldehyden oder durch Verseifung von Estern entstehen.

Aus demselben Grunde werden wir auch weniger das Vorkommen von Estern hydriert-cyklischer Säuren als Bestandteile ätherischer Öle zu erwarten haben.

321. Menthylester einer Säure $C_8H_{12}O_2 = C_{10}H_{19}O \cdot C_8H_{11}O$.

Vorkommen, Isolierung usw. Power und Kleber (Ar. **232** [1894], 639) fanden gelegentlich ihrer eingehenden Untersuchung des amerikanischen Pfefferminzöls unter 17 Bestandteilen auch den erwähnten Menthylester. Weitere Untersuchungen müssen erst zeigen, ob überhaupt der Ester einer hydriert-cyklischen Säure vorliegt.

322. Dihydrobenzoesäureester.

Vorkommen, Isolierung usw. Der „Perubalsam" (*Myroxylon Pereirae* Baill.) ist dem Terpentin zu vergleichen; der Balsam stellt also ein nicht durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Öl dar, das außer Bestandteilen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, auch solche enthält, die unter hohem Druck usw. überdestilliert werden können. Inwieweit die den Hauptbestandteil des „Perubalsamöls" ausmachenden Ester der Zimt-, Benzoesäure usw., des Benzylalkohols und Peruviols mit Wasserdämpfen flüchtig sind, müssen exakt angestellte Versuche entscheiden. Hier sei nur erwähnt, daß Thoms (Ar. **237**, 271) fand, daß auch eine Dihydrobenzoesäure vom Smp. 79—80° an der Esterbildung beteiligt ist. — Über

die Eigenschaften des Peruviols, dessen Ester usw. vgl. die Originalarbeit. Das Peruviol $C_{13}H_{22}O$ zeigt: $d_{17,5} = 0,886$, Sdp.$_7$ = 139—140°; es riecht angenehm honigartig oder narzissenähnlich und dreht im 100 mm-Rohr ca. +13°.

323. Eudesmiasäureamylester $C_{13}H_{17}COOC_5H_{11}$ (?).

Vorkommen, Isolierung usw. SMITH (On the amylester of eudesmic acid, occurring in Eucalyptus oils. Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. W. **34** [1900], 72) untersuchte das ätherische Öl aus den Blättern von *Eucalyptus aggregata*, welches zu 0,04% gewonnen wurde; $d = 0,956$, V.Z. = 112°. Beim Fraktionieren ergaben sich drei Anteile:

1. 156—164° = 20%, $d = 0,86$, $[\alpha]_D = +27,1$,
2. 164—245° = 12%, $d = 0,8769$,
3. 245—292° = 22%, $d = 0,9868$.

Der verbleibende Rückstand erstarrte kristallinisch. Das Öl enthielt einen esterartigen Bestandteil, der verseift wurde. Der Alkohol war Amylalkohol. Die Säure wurde durch Ansäuern der Verseifungslauge erhalten: Smp. 160°; sie wird von SM. Eudesmiasäure genannt (Genus *Eudesmia*) und ihre Zusammensetzung zu $C_{14}H_{18}O_2$ gefunden. Die Eudesmiasäure ist ungesättigt, sie addiert Brom und gibt damit eine kristallinische Verbindung vom Smp. 102—103°. Der Eudesmiasäureamylester dürfte sich in vielen Eucalyptusölen finden; so scheint auch der von BOUCHARDAT und OLIVIERO (Bl. III, **9** [1893], 429) im ätherischen Öle von *Eucalyptus Globulus* aufgefundene Amylalkohol von der Zersetzung dieses Esters herzurühren. Ob jedoch der Eudesmiasäure die von SMITH angenommene Bruttoformel zukommt, ist zweifelhaft, da sie nur aus der Analyse des Silbersalzes gefolgert wurde, so daß erst weitere Untersuchungen hierüber Klarheit bringen müssen. Nach einer späteren Angabe (Pharm. Journ. **65** [1900], 388) soll die Säure in die Zimtsäurereihe gehören und wahrscheinlich ein Isomeres der Cumylangelicasäure $C_{14}H_{18}O_2$ sein.

324. Ester im ostindischen Sandelholzöl,

deren Säuren wahrscheinlich hydriert-cyklischer Natur sind, erwähnen GUERBET (Bl. III, **23**, 540, 542; C. r. **130** [1900], 1324) und MÜLLER (Ar. **238**, 366). An der Esterbildung dürften die Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$, die Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ usw. beteiligt sein. Auch finden sich niedriger als die Santalole siedende Ester (Acetate) im ostindischen Sandelholzöl. Es ist anzunehmen, daß die alkoholischen Bestandteile in diesem Falle nicht die Santalole sind; ebenso muß durch exakte Versuche erforscht werden, mit welchen Alkoholen erwähnte Säuren verbunden sind. —

J. Verbindungen, die wahrscheinlich hydriert-cyklischer Natur, aber in ihrer Konstitution nicht bekannt sind.

325. Verbindung $C_9H_{16}O_2$.

Tschirch und Koch (Ar. **240** [1902], 202) untersuchten das ätherische Öl des Manila-Copals; dieses hatte d_{15} = 0,84, siedete von 165—170° und bestand wahrscheinlich hauptsächlich aus Terpenen. Weiches Harz lieferte 6 %, hartes Harz 5 % ätherisches Öl. — Tsch. und Niederstadt (Niederstadt, Diss. Bern 1901) berichten ferner über das ätherische Öl des Kauribusch-Copals, das nach längerem Aufbewahren feine Kristallnadeln vom Smp. 168° und der Zusammensetzung $C_9H_{16}O$ absetzte.

Stephan (J. pr. II, **62** [1900], 533) findet im Rückstand des auf dem Wasserbade bis zum konstanten Gewicht verdampften Pomeranzenöls 2,28 % einer wachsartigen Masse von bitterem Geschmack und deutlichem Pomeranzenölgeruch, die schwerlöslich in Alkohol ist: Smp. 67—68°, V. Z. = 65°. Es scheint, wie Flatau und Labbé bereits beobachteten, ein sehr schwer verseifbarer Ester zu sein (Bl. III, **19** [1898], 361). Die Verseifungslauge lieferte eine feste gesättigte Säure vom Smp. 77—78°, deren Analysen auf Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ stimmten. Bei der Ausätherung der Verseifungslauge wurde ein Körper $C_{28}H_{48}O_2$ vom Smp. 138° gewonnen, der mit Schwefelsäure die Liebermannsche (B. **18**, 1804) Cholesterinreaktion gab, so daß ev. eine dem Phytosterin nahestehende Verbindung vorliegt (über weiteres vgl. Originalarbeiten).

K. Anhang.

Das Moschusaroma

soll anhangsweise an dieser Stelle erwähnt werden, obwohl es bisher nur gelungen ist, aus dem tierischen Moschus den Geruchsträger zu isolieren; der tierische Moschus scheidet sich in einem am Bauche des männlichen Moschustieres (*Moschus moschiferus*) befindlichen Beutel ab. — Es muß im Auge behalten werden, daß es verschiedene Pflanzen gibt, die ein auffallend nach Moschus riechendes Öl liefern, so das Moschuskörneröl (*Hibiscus Abelmoschus* L.) (Malvaceae). Die Moschuskörner werden in der Parfümerie gebraucht und aus Ostindien, von Java und anderen Inseln Ostindiens, sowie von Westindien eingeführt. Sch. u. Co. (Sch. **1887**, II, 35; **1888**, I, 29; **1893**, II, 45) gewannen das ätherische Öl im Jahre 1887 zu 0,2 %; letzteres erstarrt bei ca. 30—35°, d = 0,900, inaktiv oder schwach rechtsdrehend; das Festwerden rührt von Palmitinsäure her.

Ferner sei erwähnt das Moschuswurzel- oder Sumbulwurzelöl. Mit dem Namen „Sumbul" benennt man in Ostindien Wurzeln verschiedener Pflanzen, die von *Nardostachys Jatamansi* D. C. und *Valeriana celtica* L. (Pharm. Journ. London I, **7** [1848], 546) herrühren sollen und häufig verfälscht werden. Aus der echten Sumbulwurzel (*Ferula Sumbul* Hooker f.) wurde ein ätherisches Öl durch Wasserdampfdestillation zu 0,2—0,4 % von moschusartigem Geruch gewonnen, Volumgewicht = 0,96.

Außerdem gibt es noch eine ganze Anzahl Pflanzen, die mehr oder weniger deutlichen Moschusgeruch zeigen. — Kaum war wohl von Hause aus anzunehmen, daß das natürliche Moschusaroma der Pflanzen und auch jenes des tierischen „Moschus" identisch sind mit dem Trinitroisobutyltoluol bzw. dessen Homologen usw., die sich in dem sog. „künstlichen Moschus Baur" (B. **24** [1891], 2832; **31** [1898], 1344; **32** [1899], 3647) finden. Jedoch ist nicht von der Hand zu weisen, daß der Geruchsträger des tierischen Moschus und jener in den ätherischen Ölen, die aus Pflanzenteilen gewonnen werden, identisch oder doch ähnlich zusammengesetzt sind. Weitere Untersuchungen müssen darüber entscheiden.

Von größter Wichtigkeit ist es gewesen, als es im Laboratorium der Firma Sch. u. Co. Herrn Walbaum (Sch. **1906**, I, 98; J. pr. II, **73** [1906], 488) gelang, den Geruchsträger des tierischen Moschus zu isolieren und näher zu beschreiben. Da das Muscon, wie der Geruchsträger genannt wird, oder doch ev. Verwandte dieses Moleküls in den pflanzlichen ätherischen Ölen vorkommen dürften, so sei es an dieser Stelle näher beschrieben.

Muscon $C_{15}H_{28}O$ bzw. $C_{16}H_{30}O$.

Der aus dem Beutel des Moschustieres gewonnene Rohmoschus enthält neben dem eigentlichen Geruchsträger, dem Muscon, noch andere tierische Sekrete, so Fette, Fettsäuren, ferner Substanzen, die in die Pyrrolreihe gehören usw. Wird der Rohmoschus mit Wasserdampf destilliert, so erhält man nach Walbaum wechselnde Mengen an ätherischem Öl, so 0,5, 0,7, 2,07 % usw. Das Rohöl wurde mit alkoholischem Kali kurze Zeit erwärmt usw., alsdann im Vakuum destilliert, wobei 62 g Rohöl schließlich zwei Fraktionen lieferten:

1.	65—160°	bei 7 mm	= 12,5 g
2.	160—166°	bei 7 „	= 36,3 g
			48,8 g,

außerdem Rückstand. Nach wiederholter Fraktion konnten schließlich 30 g von 142—143° unter 2 mm Druck übergetrieben werden und erwiesen sich als Keton.

Physiol. Eig. des Muscons. Das Muscon besitzt in großer Verdünnung den intensiven Moschusgeruch. Walbaum sagt (a. a. O., S. 491): „Es hat einen kräftigen, aber höchst angenehmen, reinen Moschusgeruch, der in seiner Konzentration etwas an den Duft trockner Tannennadeln erinnert

und besonders lieblich in größerer Verdünnung hervortritt; z. B. in der sehr dünnen wäßrigen Lösung oder bei 0,1—0,01 Teil in 100 Teilen 50 %igem Alkohol. Das Muscon teilt mit dem Jonon die Eigenschaft, die Riechnerven rasch zu ermüden. Man ist daher immer nur kurze Zeit imstande, den Moschusgeruch des Muscons wahrzunehmen."

Physik. Eig. des Muscons. $Sdp._2 = 142-143^0$, $Sdp._{3-4} = 145-147^0$, $Sdp._7 = 160-166^0$, $Sdp._{752} = 327-330^0$, indem bei der Destillation unter Atmosphärendruck teilweise Zersetzung einzutreten schien; $d_{15} = 0{,}9268$, $n_{D_{15}} = 1{,}4844$, $n_{D_{25}} = 1{,}4790$, $\alpha_D = -10^0 6'$, M. R. für $C_{15}H_{28}O$ gefunden 69,68, während sich für Keton $C_{15}H_{28}O$ berechnet 69,19, für $C_{16}H_{32}O$ gefunden 73,61, während sich für Keton $C_{16}H_{30}O$ berechnet 73,69. Molekulargewichtsbestimmung: gefunden 235,7, 234, 226, 249, während sich für $C_{15}H_{28}O = 224{,}28$ und für $C_{16}H_{30}O = 238{,}30$ berechnet.

Chem. Eig. des Muscons. Die Analyse des Muscons läßt es unentschieden, ob $C_{15}H_{28}O$ bzw. $C_{16}H_{30}O$ vorliegt.

Reduktionen und **Oxydationen** des Muscons werden nicht mitgeteilt, auch nichts über die Einwirkung der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren. — Als charakteristische Verbindungen sind das Oxim und Semicarbazon zu erwähnen.

Ein Musconoxim wurde gewonnen, als $^1/_2$ g Muscon mit $^1/_2$ g Hydroxylaminchlorhydrat und einer Lösung von 1 g KOH in 5 g Alkohol gekocht wurde. Nach einer Stunde war der Muscongeruch verschwunden und es wurde schließlich ein Oxim erhalten vom Smp. 46°, von dem es jedoch noch nicht ganz sicher ist, ob es ganz rein war und den richtigen Schmelzpunkt hatte. — Wichtiger ist das in der üblichen Weise dargestellte

Musconsemicarbazon $C_{16}H_{31}ON_3$ bzw. $C_{17}H_{33}ON_3$. Das sehr oft umkristallisierte Semicarbazon zeigte schließlich den Smp. 134°.

Zur **Identifizierung und Konstitution** des Muscons ist zu bemerken, daß das Semicarbazon vom Smp. 134° sehr charakteristisch erscheint, daß wir deshalb auch das Muscon als Keton bzw. als Aldehyd anzusehen haben. Liegt ein Keton vor, so erfordert die Molekularrefraktion cyklische Anordnung der Kohlenstoffatome. Die Ketogruppe kann demnach im Kern stehen oder ev. außerhalb desselben vielleicht als Methylketogruppe wie im Jonon, worüber weitere Versuche zu entscheiden haben. Wegen des hohen Siedepunktes usw. hält Walbaum die Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O$ für die richtige.

Die Zukunft wird lehren, ob der Geruchsträger vieler Pflanzen, die nach Moschus riechen, wie oben erwähnt, identisch oder nahe verwandt mit dem Muscon ist.

